Ueber Luminophore.
Mit einem Anhang:
Ueber Wismut.

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)
der K. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität
zu München,

vorgelegt im Mai 1911 von
Emilie Zumbusch
aus München.

ACAD. LUDWIGS BIBL.

München 1911.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545824_0052

Meiner Mutter.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, Herrn Kustos Dr. Ludwig Vanino auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie Seiner Excellenz Herrn Geheimrat Professor Dr. Adolf Ritter von Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Ueber Luminophore.

Inhaltsübersicht.

Ueber Luminophore.

Einleitung:

Seite

Zur Geschichte und Theorie 11

Experimenteller Teil:

I. Zur Chemie der Luminophore.

1. Ueber den Gehalt an Schwefel . . . 21
2. Ueber das Verhalten der Erdalkalien . . 29
3. Ueber den Einfluß des Metalles . . . 41
4. Ueber die Schmelzmittel 44
5. Ueber den Zusatz von Stärke 45
6. Ueber die Glühdauer und Glühtemperatur . 46

II. Zur Lumineszenz der Luminophore.

1. Thermolumineszenz. (Chemilumineszenz) . 48
2. Tribolumineszenz 53
3. Photolumineszenz 53

III. Zur Darstellung neuer Kompositionen.

1. Violette und blaue Lumineszenz . . . 60
2. Grüne und gelbe Lumineszenz 62
3. Orangegelbe und rote Lumineszenz . . . 63
4. Zusammenstellung 68

IV. Ergebnisse 70

Seite

Anhang: Ueber Wismut 73

1. Ueber die Empfindlichkeit der hauptsächlichsten Methoden zum Nachweis des Wismuts 75
2. Ueber die Darstellung des Wismuthydroxydes 77
3. Notiz zur Darstellung des Wismutoxydules . 79
4. Versuche zur Darstellung von Wismutwasserstoff
   a) Historischer und theoretischer Teil . . 81
   b) Experimenteller Teil 89

Einleitung.

Zur Geschichte und Theorie.

Unter den Bologneser Leuchtsteinen, auch bononische Steine, Phosphore oder in neuester Zeit auch Luminophore genannt, versteht man bekanntlich die stark geglühten Sulfide der alkalischen Erden, welche mit Spuren anderer Salze gemengt, in hohem Maße die interessante Erscheinung der Phosphoreszenz zeigen.

Das Verdienst, die leuchtenden Erdalkalisulfide entdeckt zu haben, gebührt den Alchimisten. Als erster hat diese Eigenschaft um die Wende des 16. Jahrhunderts Vincentius Casciarolus beobachtet, der seines Zeichens nach Schuhmacher war, sich aber auch, wie so viele andere seiner Zeit, mit fruchtlosen Versuchen beschäftigte, den Stein der Weisen zu finden. Als er nämlich eines Tages in der Nähe seiner Vaterstadt Bologna auf dem Monte Paderno den ihm unbekannten Schwerspat fand, nahm er ihn mit nachhause, glühte ihn mit Kohle und da zeigte sich, daß das Glühprodukt im Dunkeln ein eigentümliches Licht ausstrahlte.

Das Jahr dieser Entdeckung ist nicht mit Sicherheit bekannt, jedenfalls aber veröffentlichte bereits im Jahre 1624 ein französischer Alchimist, Peter Poterius,[1]) der zu Bologna lebte, eine ausführliche Beschreibung des Leuchtsteines. In der damaligen Zeit erregte die Entdeckung eines lichtspendenden Steines begreiflicher Weise ungeheueres Aufsehen und bald bekundete eine große Zahl von Schriften das lebhafte Interesse an diesem Gegenstande. Die Art, wie Casciarolus Leuchtsteine darstellte, blieb lange Zeit die ein-

[1]) *Poterius, Pharmacopoea Spagirica. Coloniae. Apud Matthaeum Smitz 1624.*

zige. Fast ein Jahrhundert verging, bis Christian Balduinus[1]) ein zweites Ausgangsmaterial zu ihrer Herstellung in dem unreinen, wahrscheinlich schwefelhaltigen Kalksalpeter gefunden hatte. Jm Jahre 1700 erwähnte Franz Hofmann, [2]) daß auch der in Deutschland vorkommende Gips in einen Phosphorus umgewandelt werden könne, und 35 Jahre später zeigten die Untersuchungen Du Fays, [3]) daß alle kalkhaltigen Steine Phosphore zu liefern im Stande sind. Der Franzose Niclas Lemery[4]) nahm als Ausgangsmaterial wieder den Bologneser Stein, deutete aber als erster auf den Einfluß hin, den gewiße Beimengungen von anderen Metallen, wie Kupfer, Eisen, Messing und dergl. auf die Leuchtkraft und auf die Farbe des Lichtes ausüben.

Mit einer umfangreichen und gründlichen Arbeit Markgrafs[5]) setzte in dem Jahre 1749 die deutsche Forschung wieder ein. Es war dies die erste methodische Experimentaluntersuchung über die Leuchsteine und Markgrafs Versuche führten endgültig zur Erkenntnis, daß nicht nur der Bologneser Schwerspat zur Herstellung von Leuchtsteinen tauglich ist, sondern auch noch eine Menge anderer Mineralien, welche Markgraf alle namentlich anführte und deren Bestandteile er feststellte. Canton[6]), ein englischer Chemiker, bereitete im Jahre 1768 den nach ihm benannten Phosphor, indem er sorgfältig gereinigte Austernschalen glühte, zu Pulver zerrieb, sie mit der Hälfte oder einem Drittel ihres Gewichtes Schwefel vermischte und dann der Calcination unterwarf. Y. Osann[7]) benützte an Stelle des elementaren Schwefels Schwefelarsen, Schwefelantimon und Schwefelquecksilber und will damit gute Resultate erzielt haben. Durch diese Abänderungen an den Canton'schen Phosphoren konnte Osann eine verschiedene Färbung des ausgesandten

---

[1]) *Balduinus; Schmieder, Geschichte der Alchemie, 1832.*

[2]) *Franz Hofmann; Demonstrationes phys. curiosae 1700.*

[3]) *Du Fay, Histoire de l'Acad. roy. des sciences, Amsterdam Seite 748, 1733.*

[4]) *Lemery, Cours de Chemie, Dresden, Seite 320, 1705.*

[5]) *Markgraf, histoire de l'Acad. roy. des scienes, Berlin 1749, 1750, 1752.*

[6]) *Canton, Phylos. Transakt. Vol. LVIII. p. 337.*

[7]) *Osann, Ann. Phys. u. Chem. 2. R. Pogg. III. Bd. 1834.*

Lichtes konstatieren, die bei Anwendung von Schwefelarsen blau bezw. violett, bei Anwendung von Schwefelantimon grün war. Neu war auch die Idee Osann's, den Baryt nicht mit Kohle, sondern durch Ueberleiten von Wasserstoff über das in einer Glasröhre befindliche stark erhitzte Mineral zu phosphoreszierendem Sulfid zu reduzieren.

Verhältnismäßig spät begann erst um die Mitte des vorigen Jahrhunderts die wissenschaftliche Erforschung der Leuchtsteine vom physikalischen Standpunkte aus. Sie setzte mit Becquerel[1]) ein, der sich im Jahre 1849 eingehendst mit der Art der bei der Insolation der Leuchtsteine wirksamen Strahlen beschäftigte und die Wirkung des Sonnenspektrums auf dem Canton'schen und Bononi'schen Phosphor studierte. In seiner Abhandlung „La lumière" veröffentlichte er außerdem eine eingehende Arbeit über die verschiedenen Bereitungsweisen der Phosphore, welche Seelhorst,[2]) ein späterer Forscher zwar mit wenig Erfolg wiederholte und als zeitraubend und umständlich bezeichnete.

Walch[3]) berichtete von vorzüglichen Sonnensteinen, die er erhalten hat durch Glühen von Schwefel mit gebrannten Austernschalen, welche er vorher mit einer Auflösung von Schwefelarsen in Ammoniak bestrichen hatte. Auch ein Zusatz von Magnesia usta sollte die Kalkleuchtsteine wesentlich verbessern; doch konnte Forster[4]) diese Resultate nicht erlangen. Mit seinen eigenen Arbeiten dagegen hatte er gute Erfolge. In eingehender Weise beschäftigte er sich mit den Sulfiden aller alkalischen Erden und ging zur Darstellung derselben sowohl von den Thiosulfaten, als von den Sulfiten und Sulfaten aus und reduzierte teils mit Wasserstoff, teils mit Kohle. In ersterem Falle kam er zu günstigen Resultaten, während er durch Reduktion mit Holzkohle nur zu lichtschwachen Leuchtsteinen gelangte. Von kohlensaurem und oxalsaurem Strontium ausgehend erhielt er grüne bezw.

---

[1]) *Becquerel, La lumière, ses causes et ses effets. 1867.*

[2]) *Seelhorst, Polyt. Journ. Dr. E. Dingler, Bd. 207, Seite 220. 1873.*

[3]) *Walch, Gmelin Handbuch, 5. Aufl. Bd. 1, Seite 180.*

[4]) *Forster, Ann. Phys. u. Chem. 5. R. (Pogg.) Bd. 133. Stück 1, S. 228, 1868.*

blaue Leuchtsteine. Aehnlich gute Resultate erzielte er auch mit Bariumpräparaten, während er mit Calciumverbindungen weniger Glück hatte. Das Gelingen der Phosphore war nämlich in der damaligen Zeit noch mehr oder weniger abhängig von dem zufälligem Gehalte des verwendeten Präparates an Spuren von Schwermetallen, da ein absichtlicher Zusatz derselben zur Erhöhung des Leuchtvermögens sich in der Praxis noch nicht eingeführt hatte.

Gegen Ende des 19. Jahrhunderts aber bereitete sich eine neue, bedeutungsvolle Epoche in der Geschichte der Leuchtsteine vor, welche durch die Namen Le coq de Boisbaudran,[1]) Verneuil,[2]) Klatt und Lenard[3]) gekennzeichnet wird. Diesen Forschern gelang es nämlich durch scharfe Beobachtungen u. genaue Analysen zu zeigen, daß sehr geringe Beimengungen von anderen Metallen die Leuchtkraft der Phosphore tatsächlich ganz bedeutend erhöhen. So brachte Le coq de Boisbaudran eine Reihe nicht oder nur schwach leuchtender Karbonate und Sulfate zu heller Phosphoreszenz. Verneuil untersuchte das von dem englischen Ingenieur Balmain hergestellte Handelsprodukt, die sogenannte Balmain'sche Leuchtfarbe, deren Zusammensetzung lange Zeit geheim gehalten war und fand, daß ihr prächtig violettes Phosphoreszenzlicht durch kleine Mengen Wismut hervorgerufen wurde. Jm Jahre 1889 begannen Lenard und Klatt ihre umfangreichen Arbeiten über die phosphoreszierenden Erdkalisulfide zu veröffentlichen, welche für die weitere Forschung sowohl auf chemischem wie auf physikalischem Gebiete von größter Bedeutung geworden sind. Mit Hilfe des Spektralapparates konnten sie in den Mineralien, die gute Leuchtsteine lieferten, immer Spuren von Kupfer, Mangan, Wismut, Blei nachweisen. Daß in der Tat diese geringen Beimengungen einen entscheidenden Einfluß auf die Phosphoreszenz ausübten, gelang ihnen festzustellen, indem sie das Ausgangsmaterial durch möglichst vollständige Ausfällung von

---

[1]) *Le coq de Boisbaudran, Compt. rend. 103, Seite 468 und 629, 1886.*

[2]) *Verneuil, Compt. rend. Bd. 104, Seite 501, 1887.*

[3]) *Klatt und Lenard, Ann. Phys. und Chem. Neue Folge, Bd. 38, S. 90, 1889.*

den Schwermetallen befreiten und in der gleichen Weise auf Leuchtsteine verarbeiteten, wodurch sie Produkte von kaum wahrnehmbarem Emissionsvermögen erhielten.

Umgekehrt bekamen sie aus reinem Ausgangsmaterial durch Zugabe von entsprechenden Metallsalzlösungen höchste Phosphoreszenz. Dabei waren die zugesetzten Mengen äußerst klein und konnten über ein bestimmtes Maximum hinaus nicht ohne Beeinträchtigung oder Aufhebung des Leuchteffektes vergrößert werden. Für eine Reihe von Metallen wurden diese Maxima in den verschiedenen Erdalkalisulfiden zahlenmäßig bestimmt. Lenard und Klatt fanden aber auch, daß noch andere Beimengungen zur Verstärkung des Leuchteffektes in Betracht kommen, wie Natriumsulfat, -Sulfit, -Thiosulfat, -Phosphat, Flußspat, welche als Schmelzmittel wirken, während die meisten Chloride die Phosphoreszenz abschwächen, da sie sich mit dem Metall verflüchtigen.

Als Endresultat ihrer Arbeiten stellten sie drei für jeden Leuchtstein wesentliche Bestandteile fest:

1. das Erdalkalisulfid,
2. das wirksame Schwermetall,
3. farblose Salze als Flußmittel.

Diese Grundsätze, die durch die Erfahrung anderer bestätigt wurden, haben in erster Linie zum zielbewußten Aufbau der Leuchtsteinchemie beigetragen. Der Fortschritt, den Lenard und Klatt bei ihren physikalischen Beobachtungen zu verzeichnen hatten, lag darin, daß sie nicht das Phosphoreszenzlicht selbst untersuchten, sondern dasselbe spektral zerlegten, wodurch sie an den einzelnen Banden charakteristische Eigentümlichkeiten nachweisen konnten.

Innerhalb der letzten 10 Jahre hat sich eine weitere Reihe von Forschern mit den leuchtenden Sulfiden beschäftigt. Mourelo[1]) stellte phosphoreszierende Gemenge von Mangankarbonat und Schwefelstrontium her. Vanino und Gans[2]) erzielten mit Barium- und Strontiumthiosulfat, denen Uran-, Wismut- und Thornitrat zugesetzt wurden, sehr gute Resul-

[1]) *Mourelo, Compt. rend. 128, 1239—1241.*

[2]) *Vanino und Gans, J. f. prakt. Chem. Neue Folge. Bd. 71, pag. 96.*

tate, zu keinem günstigen Ergebnis führte der Ersatz des Schwefels durch Selen oder Tellur. Ferner wurde festgestellt, daß die Einwirkung des leuchtenden Calciumsulfids auf die in schwarzes Papier gehüllte photographische Platte nicht stattfinde, wenn es in Celluloidkapseln eingeschlossen ist. Es kommen daher bei einer Beeinflußung der Platte nicht etwa Becquerel-Strahlen, sondern nur die reduzierende Wirkung des entweichenden Schwefelwasserstoffes in Betracht. Waentig[1]) suchte chemische Aenderungen an einem lumineszierenden Stoffe festzustellen und die Bedingungen zu ermitteln, die zur Herstellung guter Leuchtprodukte erforderlich sind. Besonders eingehend behandelt er in seiner Arbeit auch die Druckwirkung, die das Phosphoreszenzvermögen großenteils zu zerstören vermag.

Von Vanino[2]) wurde zum erstenmale auf den äußerst günstigen Einfluß der Thalliumsalze hingewiesen.

Kowalski und Garnier[3]) untersuchten die Wirkung einiger seltener Erden auf die Phosphore, des Praseodym, Neodym, Erbium, Samarium und stellten von dem letzteren auch das optimale Verhältnis als 1 Sa: 6000 Ca fest. Bruninghaus[4]) ermittelte das Optimum des Mangans im Calciumsulfid, nämlich 1 Mn : 254 Ca. Je nach der vorliegenden Calciumverbindung bemerkte er dabei völlig verschiedene Phosphoreszenzfarben und suchte daher zwischen diesen und den Kalkverbindungen quantitative Beziehungen zu finden. Nach seinen Versuchen schien es ihm, daß mit wachsendem Molekulargewicht der Calciumverbindungen die Wellenlängen der emittierten Banden abnehmen und die Phosphoreszenzfarbe von Rot zu Violett übergeht.

Mourelo[5]) untersuchte im Jahre 1908 die Aenderungen der Farbe verschiedener Calciumsulfide unter dem Einfluß

---

[1]) *Waentig, Zeitschr. f. phys. Chem. Bd. 51, pag. 435, 1905.*

[2]) *Vanino, Amerik. Patent 850, 860.*

[3]) *Kowalski und Garnier, Compt. rend. 144, 836—839, 1907.*

[4]) *Bruninghaus, Compt. rend. 144, 839/41, 1907.*

[5]) *Mourelo, Arch. phys. et nat. Genève, 25, 15—25, 1908. CB. 1/II 1522.*

des Lichtes; doch konnte er nur feststellen, daß Eigenfarbe und Phosphoreszenz von einander unabhängige Erscheinungen sind. Sehr reines Material, z. B. Kalk aus isländischem Doppelspat ergab nicht phosphoreszierendes Calciumsulfid, welches gegen die Wirkung des Lichtes inert war und erst bei intensiver Bestrahlung violett wurde. Die Wirkung sehr tiefer Temperaturen auf die Phosphoreszenz der Sulfide untersuchte unter anderen auch Le Roux[1]) und fand, daß das Leuchten von Schwefelcalcium in flüßiger Luft erlosch, nach Herausnahme des Steins aber besonders stark war. Ueber das An- und Abklingen getrennter Phosphoreszenzbanden veröffentlichte ferner noch A. Werner[2]) quantitative Messungen, die ergaben, daß jede einzelne Bande, ob sie nun nach Lenard Dauer- oder Momentanbande sei, wieder einen Momentanprozeß besitze, der sich durch exponentiellen Abfall und einen Dauerprozeß, der durch langsamen Abfall gekennzeichnet wird. Die Abhängigkeit dieser beiden Prozesse einer einzigen Phosphoreszenzbande vom Metallgehalte untersuchte Werner mit Godes[3]) an einem Strontium-Zink-Leuchtstein. Das Optimum lag zwischen 0,00001 g — 0,1 g Zink : 3 g Masse. Die Intensität nahm hierbei mit dem Zink zu; die Dauer des Dauerprozesses war von der Metallmenge unabhängig, die Dauer des Momentanprozesses hingegen nahm mit steigendem Zinkgehalte schnell ab.

Ein Ueberblick über die Geschichte der Phosphore läßt demnach erkennen, wie sich auf dem Gebiete der Leuchtsteine die exakte Forschung aus alchimistischen Anfängen entwickelt hat. Dabei erfuhr naturgemäß im Laufe der Zeit auch der Vorgang des Leuchtens verschiedene Erklärungen und die Zahl derjenigen Arbeiten, die insbesondere das eigentümliche Lichtemissionsvermögen der Leuchtsteine vom theoretischen Standpunkte aus behandeln, ist ebenfalls nicht unbedeutend.

Während die Alchimisten sich nur in phantastischen Spekulationen ergangen hatten, suchte Lemery zuerst auf Grund der Tatsache, daß der Bologneser Stein immer Schwe-

[1]) *Le Roux; Compt. rend. 140, 84—85, 1905.*
[2]) *A. Werner, Ann. Phys. 24, 164—190.*
[3]) *Werner u. Godes, Ann. Phys. 30, 357—72.*

fel enthält, sich das Leuchten in der Weise vorzustellen, daß der Schwefel, welcher durch die Calcination an die Oberfläche gelangte, vom Sonnenlichte angezündet würde und dadurch leuchtend erschiene. Diese Ansicht blieb im ganzen 18. Jahrhundert die herrschende. Sehr eingehende Versuche über das Wesen des Emissionsvermögens der Leuchtsteine stellte 1834 Osann an. Er betrachtete die Phosphore gewissermaßen als Lichtsauger, die bei der Insolation eine bestimmte Menge Licht aufnehmen; doch fehlte seinen Schlüssen noch die notwendige Grundlage, die genauere Kenntnis vom Wesen des Lichtes überhaupt.

Aus dem Kampfe, der zu dieser Zeit gerade gegen die Emissionstheorie durchgeführt wurde, ging die Undulationstheorie siegreich hervor. Nach ihr beruht das Licht auf Schwingungen im Aether und verschiedene Lichtarten unterscheiden sich, wie festgestellt wurde, nur in einem wesentlichen Punkte, nämlich durch die Verschiedenheit der Wellenlängen dieser die Lichtempfindung hervorrufenden Schwingungen.

Lenard hat nun gezeigt, daß auch das Phosphoreszenzlicht, wie das gewöhnliche Licht, Strahlen verschiedener Brechbarkeit in sich vereint, wobei die Art der Strahlen hauptsächlich von der chemischen Beschaffenheit der Leuchtmasse abhängig ist.

Vollständig anders aber als bei dem gewöhnlichem Lichte ist die Art der Erregung des Phosphoreszenzlichtes. Nicht durch Zufuhr von Wärmeenergie gelangen hierbei kalorische Strahlen schließlich zum normalen Leuchten, sondern verschiedene Energieformen, seien sie nun Licht oder thermischer, chemischer, elektrischer oder mechanischer Natur, vermögen hier ohne Temperaturstrahlung, ein anormales Leuchten — die Lumineszenz — anzuregen.

Nach dem heutigen Stande der Forschung ist die Phosphoreszenz demnach eine besondere Form der aufgenommenen Energie, die nicht vernichtet, sondern, wenn sie absorbiert wird, in irgend einer Form wieder zu Tage treten muß. Im Großen und Ganzen ist wohl der Prozeß so zu denken, daß die strahlende Energie der Aetherbewegungen sich zunächst den materiellen Molekülen mitteilt und diese auf ir-

gend eine noch nicht völlig aufgeklärte Weise neue Aetherbewegungen hervorrufen. In diesen inneren Mechanismus der Phosphoreszenz etwas Licht zu bringen, war der Zweck mancher neueren physikalischen Arbeiten.

Wie schon Elster und Geitel[1]) fanden nämlich auch Lenard und Klatt,[2]) daß die einzige bekannte Wirkung des Lichtes auf die Phosphore, die lichtelektrische ist, von welcher gezeigt war, daß sie in dem Austritt negativer Quanten aus den Metallatomen bestehe. Sie muß daher ursächlich mit dem Phosphoreszenzvermögen verbunden sein, und in der Tat brachten die jüngsten physikalischen Untersuchungen, die Lenard im Verein mit Saeland[3]) ausgeführt hat, eine weitere Bestätigung dieser Anschauung, indem nachgewiesen wurde, daß nur die Wellenlängen die phosphoreszenzerregend wirken, auch lichtelektrisch erregend wirken.

Die Lenard'sche Ansicht über den Vorgang der Phosphoreszenz, der auch andere Forscher, wie De Heen,[4]) Nichols,[5]) Kowalski,[6]) Stark[7]) im Wesentlichen beistimmen, ist somit dahin zusammenzufassen, daß auf Grund der lichtelektrischen Wirkung negative Teilchen, nämlich Elektronen aus den Metallatomen der Phosphore austreten und unter Lumineszenz wieder dahin zurückkehren.

Die exakten Versuche der genannten Physiker haben ihren theoretischen Erörterungen zur sicheren Grundlage gedient und die auf diese Weise erzielten Erfolge förderten seither das Interesse an der physikalischen Betrachtungsweise der Leuchtsteine.

Auf diesem Grenzgebiete der Physik und Chemie aber harren auch der letzteren noch ungelöste Aufgaben, denn noch immer sind die Richtlinien nicht scharf genug gezogen, die zur Erzielung guter Luminophore eingehalten werden müssen.

---

[1]) *Elster u. Geitel, Wied. Ann. 38, 507, 1889.*
[2]) *Lenard u. Klatt, Ann. Phys. 15, 671, 1904.*
[3]) *Lenard u. Saeland, Ann. Phys. 28, 476—502, 1909.*
[4]) *De Heen, Bull. acad. roy. Belgique, 1149—55, 1904.*
[5]) *Nichols, Journ. Frankl. Inst. 162, 219, 38.*
[6]) *Kowalski, Compt. rend. 144, 266—69, 1907.*
[7]) *Stark, Ann. Phys. 29, 316—30.*

Der Zweck der vorliegenden Arbeit liegt in der besonderen Berücksichtigung des chemischen Teiles dieser Materie.

Die Arbeit liefert in erster Linie Beiträge zur Chemie der Leuchsteine, ferner Beiträge zur Lumineszenz und zur Darstellung neuer Kompositionen.

Experimenteller Teil.

I.

Zur Chemie der Luminophore.

1. Ueber den Gehalt an Schwefel.

Zur Darstellung der Luminophore kann man, wie ein Blick in die Literatur zeigt, verschiedene Wege einschlagen. Casciarolus, der Entdecker der Bologneser Leuchtsteine ging vom Schwerspat aus und glühte denselben mit Kohle. Diese Art der Darstellung hat jedoch nur mehr historisches Interesse. In der neueren Chemie benützt man meist die Oxyde auch Karbonate der alkalischen Erden, erhitzt diese mit Schwefel, Schmelzmitteln und geringen Mengen verschiedener Metallsalze oder setzt die Thiosulfate genannter Elemente mit den erwähnten Zusätzen einer hohen Temperatur aus.

So zeigt z. B. folgende Mischung nach dem Glühen eine sehr gute Phosphoreszenz:

CaO	40 g	
S	6 „	
K_2CO_3	1 „	
Na_2CO_3	1 „	
Li_2CO_3	2 „	
Stärke	2 „	
$Bi(NO_3)_3.5H_2O$		2 ccm (0,5 100 Alk.)
$Rb\ NO_3$		2 ccm (1 : 100 aq)

In chemischer Hinsicht sind indessen bis jetzt die Massen noch wenig untersucht worden.

Zweck dieser Arbeit war in erster Linie die Mengenverhältnisse der einzelnen Bestandteile auf ihre Phosphoreszenzwirkung zu prüfen.

Quantitative Schwefelbestimmungen.

Zu den wichtigsten Faktoren eines Luminophors gehört besonders der Schwefel. Es war somit zunächst, da die verschiedenen Handelssorten und Modifikationen des Schwefels bei genügender Reinheit sich nicht von Einfluß auf die Lumineszenz zeigten,[1]) der Gehalt an Schwefel bezw. Erdalkalisulfid in den mit verschiedenen Mengen Schwefel hergestellten Massen in Bezug auf deren Leuchtvermögen zu ermitteln.

Zur Feststellung dieses Gehaltes wurde obige Mischung auch mit 12, 24 und 48 g Schwefel in üblicher Weise ¾ Stunden lang geglüht. Die Massen wurden noch warm aus dem Ofen genommen, von eventuell anhaftenden Schlakken befreit, feinst gepulvert, gut geschüttelt und verschlossen in den Exsikator gestellt. Die nach der Methode von Fresenius ausgeführten Schwefelbestimmungen ergaben folgende Resultate:

Leuchtstein mit 6 g Schwefel:

1.) Angew. 0,8062 g Subst.
Gef. 0,7756 g $BaSO_4$ = 13,27 % Schwefel
2.) Angew. 0,6388 g Subst.
Gef. 0,6122 g $BaSO_4$ = 13,22 % Schwefel

Leuchtstein mit 12 g. Schwefel:

1.) Angew. 0,4044 g Subst.
Gef. 0,6588 g $BaSO_4$ = 22,48 % Schwefel
2.) Angew. 0,4462 g Subst.
Gef. 0,7293 g $BaSO_4$ = 22,32 % Schwefel

Leuchtstein mit 24 g Schwefel:

1.) Angew. 0,3552 g Subst.
Gef. 0,8544 g $BaSO_4$ = 33,19 % Schwefel
2.) Angew. 0,4788 g Subst.
Gef. 1,1590 g $BaSO_4$ = 33,39 % Schwefel

Leuchtstein mit 48 g Schwefel:

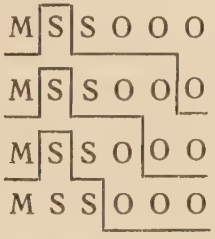
1.) Angew. 0,6652 g Subst.
Gef. 1,6870 g $BaSO_4$ = 34,83 % Schwefel
2.) Angew. 0,5190 g Subst.
Gef. 1,3224 g $BaSO_4$ = 34,97 % Schwefel.

[1]) *Vgl. Forster, Ann. Phys. Chem. Bd. 133.*

Aus diesen Analysen ergibt sich, daß Leuchtsteine, welche mit mehr Schwefel hergestellt werden, wie vorauszusehen war, auch einen größeren Gehalt von Schwefel aufweisen; es zeigte sich aber auch, daß das Maximum der Bindung von Schwefel bei ca. 33% erreicht ist, da selbst bei der doppelten Menge von Schwefel, nämlich 48 g nur 1,6% Schwefel mehr erhalten werden konnte. Die Prüfung dieser Luminophore auf ihre Phosphoreszenz ließ ferner erkennen, daß bei steigendem Schwefelgehalt bis zu 24 g der Leuchteffekt nicht ungünstig beeinflußt wird, daß er dagegen durch 48 bezw. auch 60 g Schwefel eine sichtliche Abschwächung erfährt.

Qualitativer Nachweis von Polysulfiden.

Nun entstehen aber bei den meisten Darstellungsmethoden der Phosphore keineswegs Monosulfide allein. Dies ist nur bei der Reduktion der Sulfate mit Kohle der Fall. Doch schon bei den Thiosulfaten vollzieht sich die Reaktion nach folgendem Formelbild:



Es bilden sich Polysulfide und Sulfate. Ob auch bei der Herstellung der Leuchtsteine aus Oxyd und Schwefel Polysulfide entstehen, wurde im Folgenden festzustellen versucht, da in der Literatur sich darüber verschiedene Angaben finden. So nehmen Becquerel[1]) und Forster[2]) an, daß aus Calciumoxyd und Schwefel beim Glühen unter Luftabschluß neben Sulfat nur Monosulfid entsteht, während an anderen Stellen die Bildung von Polysulfiden angegeben wird.

Nach eigenen experimentellen Versuchen sind in den aus Oxyd und Schwefel dargestellten Leuchtsteinen immer Polysulfide enthalten, deren Vorhandensein sich durch fol-

[1]) *Becquerel Ann. Chim. 22, 244.*
[2]) *A. Forster, Pogg. Ann. 133, 228.*

genden Versuch leicht nachweisen läßt. Wenn man nämlich das Produkt aus Calciumsulfat und Kohle mit Sodalösung kocht, so bleibt das Filtrat mit Säure versetzt klar; erwärmt man dagegen die aus Oxyd und Schwefel hergestellte Leuchtmasse mit Natriumkarbonatlösung, so scheidet sich auf Zusatz von Säuren Schwefel ab. Diese einfache Reaktion bestätigt die ausgesprochene Behauptung. Die Bildung von Thiosulfat ist in diesem Falle ausgeschlossen, da die Herstellung der Leuchtmassen bei 1200° vorgenommen wird. Ebenso ist das Vorhandensein von freiem Schwefel nicht möglich, da die Phosphore beim Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff keinen Schwefel an denselben abgeben.

Quantitative Bestimmung der Polysulfide.

Es lag nun der Gedanke nahe, daß die sich bildenden Polysulfide selbst Anteil an der Lumineszenz der Leuchtsteine nehmen. Um daher einen Einblick in die Mengenverhältnisse, in denen sie in den verschiedenen Kalkphosphoren vorkommen, zu gewinnen, wurden die zur Bestimmung des gesamten Schwefels schon benützten Luminophore auch hinsichtlich ihres Gehaltes an Polysulfid geprüft.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

1. Leuchtstein mit 6 g Schwefel:

1.) Angew. 4,4020 g Subst.
Gef.: 0,0475 g Schwefel = 1,08 % Schwefel
2.) Angew. 4,3932 g Subst.
Gef.: 0,0422 g Schwefel = 0,96 % Schwefel

2. Leuchtstein mit 12 g Schwefel:

1.) Angew. 5,1992 g Subst.
Gef.: 0,1204 g Schwefel = 2,31 % Schwefel
2.) Angew. 4,9206 g Subst.
Gef.: 0,1068 g Schwefel = 2,17 % Schwefel.

3. Leuchtstein mit 24 g Schwefel:

1.) Angew. 4,2900 g Subst.
Gef. 0,0449 g Schwefel = 1,05 % Schwefel.

---

[1]) *Richter, Lehrb. d. an. Chem. p. 358, 1859 und Gmelin-Friedheim, Handb. d. an. Chem., I. 1, p. 404 (1907).*

2.) Angew. 3,7552 g Subst.
Gef. 0,0292 g Schwefel = 0,78 % Schwefel.

3.) Angew. 3,6904 g Subst.
Gef. 0,0290 g Schwefel = 0,79 % Schwefel.

4. Leuchtstein mit 48 g Schwefel:

1.) Angew. 6,1874 g Subst.
Gef. 0,0435 g Schwefel = 0,70 % Schwefel.

2.) Angew. 5,0672 g Subst.
Gef. 0,0270 g Schwefel = 0,53 % Schwefel.

3.) Angew. 4,6628 g Subst.
Gef. 0,0250 g Schwefel = 0,54 % Schwefel.

4.) Angew. 4,2424 g Subst.
Gef. 0,0168 g Schwefel = 0,40 % Schwefel.

Die Bestimmungen wurden in der Weise ausgeführt, daß man eine genau abgewogene Menge mit 50 ccm Sodalösung auskochte, den Schwefel mit verdünnter Salzsäure abschied und auf dem Wasserbade erwärmte, bis sich die Schwefelteilchen zusammenballten. Darauf wurde der Schwefel auf ein gewogenes Filter gesammelt, gewaschen bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Wie man sieht, gibt diese Methode keine besonders guten Resultate; allein es läßt sich doch aus dem ziffernmäßigen Ergebnis ersehen, daß die Polysulfidmenge bei einem guten Leuchtstein mit 12 g Schwefel verhältnismäßig groß ist, da der Gehalt an Polysulfid, wie die Untersuchung gezeigt, im allgemeinen nur gering ist und zwischen den Grenzen von ½ bis 2½% schwankt.

Untersuchung des Einflusses der Polysulfide.

Die Frage, ob bei dieser geringen Menge tatsächlich ein Einfluß der Polysulfide zu konstatieren ist, erfuhr im Folgenden eine eingehende Behandlung. Es wurden zu dem Zwecke Leuchtsteine hergestellt, bei denen einerseits der Gehalt an Polysulfid vermieden, anderseits aber die Bildung von Polysulfiden nach Möglichkeit gefördert wurde.

I. Vermeidung der Polysulfidbildung.

1. Zur ersten Versuchsreihe gehört die Darstellung eines Kalkleuchtsteines mit 3 g Schwefel. Es hatte sich hierbei zwar Sulfid aber kein Polysulfid mehr gebildet. Die Lumineszenz war sehr schlecht und der Unterschied im Leuchteffekte zwischen dem mit 3 und 6 g Schwefel hergestellten Stein weit größer als zwischen den mit 6 und mehr Schwefel bereiteten Phosphoren.

2. Ohne daß man Polysulfide nachweisen konnte, wurde auch mit 6 g Schwefel eine Leuchtmasse dargestellt, bei der das Glühen jedoch im offenen Tiegel vorgenommen worden war. Sulfide waren vorhanden, die labileren Polysulfide aber hatten sich bei Luftzutritt nicht bilden können. Die Phosphoreszenz dieser Masse zeigte sich ebenso schlecht wie die der vorigen.

3. Es lag daher der schon geäußerte Gedanke ohne Zweifel nahe, daß das fehlende Polysulfid die Ursache des mangelhaften Leuchtvermögens ist. Anderseits war es aber auch nicht ausgeschlossen, daß nur die allzugeringen Mengen an Monosulfid die Veranlassung hierzu sind. Deshalb galten die folgenden Versuche der Darstellung von Luminophoren, die möglichst viel Monosulfid enthielten.

Zu dem Zwecke wurde durch tagelanges starkes Glühen mit überschüssiger Kohle Monosulfid bereitet und hierzu, da einige Forscher je nach der Reinheit der Substanz mehr oder minder günstige Resultate erzielten, verschiedenes Ausgangsmaterial verwendet, nämlich Kahlbaum'sches Calciumsulfat, ein bräunlich gefärbtes Marienglas und vollkommen klaren durchsichtigen Gips vom Montmartre. Das käufliche Calciumsulfid war stark verunreinigt und konnte wegen seines Polysulfidgehaltes nicht benützt werden.

Da die Erdalkalisulfide jedoch immer, wie man fand, analog dem Schwefelammonium und den Alkalisulfiden mehr oder weniger die Tendenz besitzen, mit der Zeit Polysulfide zu bilden, wurden die frisch reduzierten Monosulfide sofort verarbeitet. Alle 3 Monosulfide leuchteten für sich nicht. Erst nach dem Glühen mit den üblichen Zusätzen von Metall und Schmelzmitteln war eine sehr geringe und in den drei

Produkten wenig verschiedene Phosphoreszenz zu bemerken. Polysulfide konnten, wie vorauszusetzen war, in keinem Falle nachgewiesen werden, und es bestätigte sich durch diese Versuche, daß eine Masse, die nur Monosulfid mit den nötigen Zusätzen enthält, einen guten Leuchteffekt nicht hervorzubringen vermag.

II. Förderung der Polysulfidbildung.

1. Eine etwas stärkere und besonders länger anhaltende Phosphoreszenz verursachte ein Zusatz von 1,5 g Schwefel zu 10 g Calciumsulfid. Diese Masse färbte sich am Lichte rötlich und zeigte auch nach geeigneter Behandlung eine Schwefelabscheidung.

2. Der günstige Einfluß der Polysulfide auf die Phosphoreszenz wurde besonders durch Anwendung von Calciumpentasulfid festzustellen gesucht.

Calciumpentasulfid erhält man als eine rotgelbe Masse, wenn man Calciumsulfid mit 4 Teilen Schwefel und nicht zu viel Wasser etwa 3 Stunden lang kocht und das Filtrat im Vakuum über Calciumchlorid verdunsten läßt.

Der Leuchtstein hatte folgende Zusammensetzung:

CaS_5	15 g
K_2SO_4	0,3 g
Na_2SO_4	0,3 „
Li_2CO_3	0,7 „
Stärke	0,7 „
$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	2 ccm (0,5 : 100 Alk.)

Diese Masse zeigte ein gutes Phosphoreszenzvermögen und übertraf merklich das der in gleicher Weise hergestellten Monosulfidmasse.

Es scheint also tatsächlich bei Anwesenheit von Polysulfiden eine erhöhte Lumineszenz erwartet werden zu dürfen.

Einfluss des Calciumoxydes.

Um auch den Einfluß geringerer Mengen von Polysulfid zu untersuchen, wurde es zur Verdünnung mit Calciumoxyd in folgender Weise vermischt.

1.)	CaO	40 g	2.)	CaO	39 g
	CaS_5	6 „		CaS_5	7,5 g
	K_2SO_4	1 „		K_2SO_4	1 g
	Na_2SO_4	1 „		Na_2SO_4	1 „
	Li_2CO_3	2 „		Li_2CO_3	2 „
	Stärke	2 „		Stärke	2 „
	$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	2 ccm		$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	2 ccm
		(0,8 : 100 Alk.)			(0,8 : 100 Alk.)

Hierbei zeigte sich nun, daß auch diese beiden Präparate eine hervorragend gute Phosphoreszenz besassen und sogar noch besser leuchteten als die soeben erwähnte Calciumpolysulfidmasse, welche kein Calciumoxyd enthielt. Mit den besten, aus Calciumoxyd und elementarem Schwefel dargestellten Leuchtsteinen, bei denen sich die Polysulfide während des Glühens bilden, haben diese Massen in Bezug auf ihren ausgezeichneten Leuchteffekt die größte Aehnlichkeit.

Im Anschluß an diese Beobachtung wurden auch die steinharten schlecht lumineszierenden Monosulfidleuchtsteine mit Calciumoxyd zu vermischen gesucht und es konnte hierdurch ebenfalls eine merklich bessere Phosphoreszenz erzielt werden. Schon bei einem Zusatz von 10% Calciumoxyd nahm der Leuchteffekt deutlich zu und in einer Masse mit 7 g Calciumsulfid und 13 g Calciumoxyd gestaltete er sich auffallend gut. Die Zugabe von Schwefel konnte eine derartige Erhöhung des Lumineszenzvermögens nicht herbeiführen.

Das Calciumoxyd verhindert jedenfalls die völlige Zusammensinterung des Monosulfides, verleiht ihm eine lockere Konsistenz und trägt vielleicht gerade dadurch zur Erhaltung der Phosphoreszenz bei, mit welcher Ansicht auch Lenard[1]) und Bruninghaus[2]) übereinstimmen.[3])

Ueber die Schlackenbildung.

Erwähnt sei endlich noch, daß sich bei der Herstellung der Luminophore an den Rändern der Tiegel oft schwarze Massen absetzen, welche niemals phosphoreszieren. Dies

[1]) *Lenard, Ann. Phys. 15, 655, 1904.*
[2]) *Bruninghaus, Compt. rend. 144, 839—41, 1907.*
[3]) *Vgl. Dreher, Chemikerzeitg. Cöthen, p. 726, 1881.*

ist bei den Kalkleuchtsteinen zuweilen, bei den Strontium- und Bariumpräparaten aber sehr häufig der Fall. Lenard und Klatt[1]) haben anscheinend eine ähnliche Beobachtung gemacht, doch scheint die Färbung auf Grund ihrer Untersuchungen anderer Natur gewesen zu sein, da sie hierbei eine Polysulfidbildung annehmen, deren schädigender Einfluß vermieden werden müßte. In den schwarzen harten Schlakken konnte man jedoch keine Polysulfide nachweisen, trotzdem sie feinst gepulvert und teils mit konzentrierter Sodalösung gekocht, teils mit 4 Teilen Kalium-Natriumkarbonat zwei Stunden lang geglüht wurden. Das angesäuerte Filtrat ergab keine oder nur eine schwache Trübung, welche bei der Menge der angewandten Substanz als von Verunreinigung mit weißen Partikelchen herrührend, betrachtet werden muß. Wie sich vielmehr zeigte, werden die schwarzen Schlacken durch Bildung von Schwefeleisen verursacht und diese Bildung vollzieht sich hauptsächlich bei Gebrauch von älteren Tiegeln, bei denen die Wandungen schon stark angegriffen sind. dagegen tritt sie bei mässigem Glühen in neuen Chamotte- oder gut glasierten Porzellantiegeln nicht ein. Dadurch ist der Beweis geliefert, daß das Eisen aus dem Tiegelmaterial stammt und die Schlackenbildung als eine Begleiterscheinung aufzufaßen ist.

2. Ueber das Verhalten der Erdalkalien.

Wahl und Prüfung der Kalksorten.

Im Vorhergehenden ist der günstige Einfluß des Calciumoxydes erwähnt worden. Um genauere Anhaltspunkte für seine Wirkungsweise zu gewinnen, wurden noch Versuche mit verschiedenen Kalksorten ausgeführt. Dabei hat sich die auffallende Tatsache ergeben, daß beim Kalke nicht nur etwaige Verunreinigungen, sondern, wie nachgewiesen werden konnte, auch verschiedene physikalische Zustände für die Entstehung der Phosphoreszenz in Betracht kommen.

Die verschiedenen Sorten von Calciumoxyd zeigten nämlich einen geradezu ausschlaggebenden Einfluß auf die Lu-

[1]) *Ann. Phys. 15, 661, 1904.*

mineszenz. Bei dem Vergleiche einiger technischer Kalksorten erwies sich gewöhnlicher Baukalk für die Herstellung von Leuchtsteinen als unbrauchbar, gebrannter Kalkstein, von dem sich eine Probe mit Wasser stark erhitzte, gab ziemlich gute Resultate; am besten jedoch eignete sich das Kahlbaum'sche Handelsprodukt, welches aus Marmor dargestellt wird.

Um auch Spuren von Verunreinigungen nicht befürchten zu müssen, wurde außerdem noch ein Präparat verarbeitet, welches Kahlbaum in seinem Verzeichnis als Calciumoxyd für die Analyse bezeichnet. Zu wiederholten Malen ergab sich nun das merkwürdige Resultat, daß dieses Calciumoxyd nach dem Glühen kaum wahrnehmbar leuchtete, während dieselbe Mischung, bestehend aus:

CaO aus Marmor	20 g
S	3 „
K_2SO_4	0,5 g
Na_2SO_4	0,5 „
Li_2SO_4	1 g
Stärke	1 „
$Bi(NO_3)_3 \cdot 5\ H_2O$	1 ccm (0,5 : 100 Alk.)
Tl_2SO_4	1 ccm (0,5 : 100 Alk.)

¾ Stunden lang erhitzt, eine hervorragend schöne Phosphoreszenz zeigte. Das reine Calciumoxyd zur Analyse ist demnach zur Herstellung von Leuchtsteinen gänzlich ungeeignet, auch wenn man demselben diejenigen Salze zusetzt, welche den Leuchteffekt anderer Kalksorten wesentlich erhöhen.

Ohne Zweifel mußte das geringe Phosphoreszenzvermögen eine besondere Ursache haben und da die Ermittlung derselben unter Umständen einen weiteren Einblick in den Aufbau der Luminophore verschaffen und für die Herstellung guter Leuchtmassen von Bedeutung sein konnte, wurden einige Kalksorten ausgewählt und einer eingehenden vergleichenden Untersuchung unter Berücksichtigung ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften unterworfen. Zur Untersuchung wurde herangezogen: das einen kaum merklichen Leuchtstein liefernde Kahlbaum'sche Präparat Cal-

ciumoxyd pro analysi und die beiden gute Phosphore ergebenden Calciumoxyde aus Marmor und aus gewöhnlichem Kalkstein.

Die Untersuchungen, welche in chemischer Hinsicht unternommen wurden, führten zu keinem Resultate:

1. zeigten die Flammenspektra der 3 Kalksorten keine Verschiedenheit;
2. ergab die Prüfung auf Kohlensäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure nur geringe Mengen der letzteren und zwar in den natürlichen Produkten, nämlich Calciumoxyd aus Marmor und Calciumoxyd aus Kalkstein mehr als im Kahlbaum'schen Oxyd pro analysi. Die Chloride bedingen jedoch keineswegs eine Erhöhung des Leuchteffektes; vielmehr setzen sie ihn, wie verschiedene Versuche ergaben, ganz bedeutend herab. So zerstört z. B. ein Zusatz von 5 g granuliertem Calciumchlorid zu 15 g Calciumhydroxyd die Phosphoreszenz vollständig;
3. ließ die alkalimetrische Bestimmung der Kalksorten ebenfalls keine wesentlichen Unterschiede erkennen.

Untersuchungen bezüglich ihres physikalischen Zustandes wurden folgende angestellt:

1. Alle Kalke wurden mit etwas Wasser befeuchtet. Ihre Erhitzung zeigte an, daß keines der Präparate tot gebrannt war. Ein nochmaliges, 2- bis 4-stündiges Glühen derselben konnte die Minderwertigkeit des Calciumoxydes pro analysi jedoch nicht aufheben.

2. Die genaue mikroskopische Prüfung zeigte gleichförmig amorphe Körper ohne irgendwelchen Unterschied.

3. Auch eine diesbezügliche Untersuchung über die Leitfähigkeit der Lösungen der Oxyde ergab keine größere Verschiedenheit, wie aus Folgendem zu sehen ist.

1. CaO pro analysi	ergab ein	Leitvermögen	k	= 0,0066
2. CaO aus Marmor	„	„	k	= 0,0071
3. CaO aus Kalkstein	„	„	k	= 0,0058

Die Prüfung der Kalksorten führte somit, wie gezeigt, zu keinem Ergebnis. Es lag daher nahe, das aus Calciumoxyd

pro analysi erhaltene Leuchtprodukt einer näheren Untersuchung zu unterziehen, um an ihm vielleicht Eigenschaften aufzufinden, welche das schlechte Phosphoreszenzvermögen verursachen.

Quantitative Bestimmungen.

In erster Linie war in Betracht zu ziehen, daß infolge des ungeeigneten Calciumoxydes der Schwefelgehalt des Leuchtsteines ungünstig beeinflußt werden konnte.

Die Analyse der folgenden Masse:

CaO pro analysi	40 g
S	6 „
K_2CO_3	1 „
Na_2CO_3	1 „
Li_2CO_3	2 „
Stärke	2 „
$Bi(NO_3)_3 \cdot 5\ H_2O$	2 ccm (0,5 : 100 Alk.)
$Rb\ NO_3$	2 ccm (1 : 100 aq)

ergab an Gesamtschwefel:

1.) Angew. 0,3142 g Subst.
Gef. 0,3480 g $BaSO_4$ = 15,28 % Schwefel.

2.) Angew. 0,3530 g Subst.
Gef. 0,3872 g $BaSO_4$ = 15,13 % Schwefel.

Ein Vergleich dieses Resultates mit den früher erwähnten Schwefelbestimmungen zeigt, daß das quantitative Ergebnis von dem eines ausgezeichneten Luminophors kaum abweicht und dieser Gehalt an Schwefel keinesfalls die mindere Phosphoreszenz bedingen kann.

Wie früher nachgewiesen wurde, deutet besonders das Vorhandensein von Polysulfiden auf guten Leuchteffekt hin und es war daher der genannte Luminophor auch auf Polysulfid zu untersuchen.

Die Bestimmung des Polysulfidschwefels ergab folgende Zahlen:

1.) Angew. 4,7706 g Subst.
Gef. 0,0446 g Schwefel = 0,94 % Schwefel.

2.) Angew. 5,5530 g Subst.
Gef. 0,0534 g Schwefel = 0,96 % Schwefel.

Somit unterschied sich auch der Gehalt an Polysulfid nicht von dem gut leuchtender Steine.

Es ist demnach durch die Analyse gezeigt worden, daß hierbei chemisch nachweisbare Veränderungen nicht vorliegen.

Jedoch konnte man die Beobachtung machen, daß bei der Abscheidung des Polysulfidschwefels diese nur äußerst langsam erfolgte. Dies war die Veranlassung unter Anwendung gleicher Mengenverhältnisse auch die anderen Kalksorten daraufhin zu untersuchen. Der Vergleich ergab die größte Verschiedenheit. Der Stein mit bester Phosphoreszenz zeigte, mit Soda behandelt, auf Zusatz einer Säure sofort eine stark weißliche Trübung, die angesäuerte Lösung des schwachleuchtenden dagegen blieb mehrere Sekunden lang klar und begann erst mit der Zeit zu opalisieren.

Unterscheidende Merkmale.

Die genannten Versuche schienen demnach darauf hinzuweisen, daß insbesondere auch aus der Schnelligkeit der Abscheidung des Polysulfidschwefels auf den Leuchteffekt geschlossen werden kann, die Schnelligkeit dieser Reaktion aber von der verwendeten Kalksorte abhängig ist, welche je nach dem Ausgangsmaterial oder der Darstellungsweise, ob stark oder schwächer gebrannt, die Art der Bindung des Schwefels auf verschiedene Weise beeinflußen kann.

Daß tatsächlich für die Reaktionsgeschwindigkeit des Calciumoxydes die Art seiner Darstellung in Betracht kommt, wird von Gmelin-Friedheim[1]) erwähnt. Es soll aus Karbonat und besonders Hydroxyd gewonnenes Calciumoxyd leicht angreifbar und reaktionsfähig sein, aus Calciumnitrat dargestelltes Calciumoxyd aber gegen chemische Reagentien sich äußerst träge verhalten. Es wurden daher diese 3 Präparate dargestellt, um daraus Leuchtsteine zu bereiten, deren Phosphoreszenz geprüft werden sollte. Die Zersetzung von Kahlbaum'schen Calciumkarbonat gelang durch dreistündiges starkes Erhitzen in einer schwer schmelzbaren Röhre unter beständigem Durchleiten eines lebhaften Luftstromes. Dem Calciumhydroxyd entzog man durch Glühen vor dem Ge-

[1]) *Gmelin-Friedheim, II. 2, 203.*

bläse das Wasser. Reines Kahlbaum'sches Calciumnitrat wurde im Porzellantiegel geschmolzen und vor dem Gebläse geglüht, bis das in steinharte Krusten verwandelte Calciumoxyd keine Reaktion auf Salpetersäure mehr lieferte.

Diese Kalksorten zu Leuchtsteinen verarbeitet, zeigten nun in der Tat ein sehr verschiedenes Verhalten. Die aus Hydroxyd und Karbonat hergestellten Phosphore wiesen hohen Leuchteffekt auf und die Reaktion auf Polysulfid setzte sofort mit starker Schwefelabscheidung ein; der aus Nitrat bereitete Stein dagegen lumineszierte bedeutend schlechter und die Reaktion auf Polysulfid, d. h. die Abscheidung von Schwefel vollzog sich nur äußerst langsam.

Ergebnis.

Es hat sich somit gezeigt, daß der aus Calciumoxyd pro analysi hergestellte Leuchtstein in dem aus Calciumnitrat erhaltenen ein Analogon besitzt, denn diese beiden, durch geringstes Phosphoreszenzvermögen ausgezeichneten Steine unterscheiden sich von allen guten Luminophoren durch das einzige charakteristische Merkmal einer verminderten Reaktionsgeschwindigkeit. Wie die erwähnten Versuche zeigten, hat diese ihren Grund in dem physikalischen Zustande der verwendeten Kalksorte.

Es ist demnach der Beweis erbracht, daß der physikalische Zustand des Calciumoxydes das Lumineszenzvermögen erheblich beeinträchtigen bezw. vernichten kann, indem das Calciumoxyd möglicherweise durch innigere Bindung des Schwefels, welche sich in der äußerst langsamen Abscheidung des Polysulfides bekundet, das lichtempfindliche System weniger labil und damit weniger phosphoreszenzfähig macht.

Weitere Calcium-, sowie Strontium- und Bariumphosphore.

Im Anschlusse an die Untersuchungen über die verschiedenen Calciumoxyde wurden noch einige andere Calciumverbindungen hinsichtlich des Leuchteffektes ihrer Kompositionen geprüft. Sehr gute Resultate erzielt man auch bei Anwendung von Calciumhydroxyd. Calciumkarbonat und Calciumoxalat dagegen lieferten schlechte Leuchtsteine. Dolo-

mit ergab in Folge des Gehaltes an Eisen keinen Luminophor, und ebenso phosphoreszierte die graue Masse nicht, welche durch Verarbeiten von Knochenasche erhalten wurde. Nach allen Versuchen hat sich demnach das Calciumoxyd und zwar das aus dem Hydroxyd und Karbonat dargestellte als das beste Ausgangsmaterial für Kalkleuchtsteine ergeben.

Zu anderen Resultaten gelangte man bei den Strontium- und Bariumpräparaten, bei welchen sich die Thiosulfate und Karbonate am günstigsten erwiesen. Die Thiosulfate, die beim Glühen Pentasulfid liefern, ergaben unter gewissen Umständen hervorragend schöne Leuchtsteine von großer Härte. Es wurde nach folgenden Vorschriften gearbeitet:

1.) SrS_2O_3 23 g
K_2SO_4 0,5 g
Na_2SO_4 0,5 „
Li_2CO_3 1 g
Stärke 1 „
$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 1 ccm (0,8 : 100 Alk.)

2.) SrS_2O_3 60 g
$Bi(NO_3)_3 \cdot 5\,H_2O$ 12 ccm (0,8 : 100 Alk.)
$Ur(NO_3)_3$ 6 ccm (0,5 : 100 Alk.)

3.) BaS_2O_3 60 g
$Bi(NO_3)_3 \cdot 5\,H_2O$ 12 ccm (0,8 : 100 Alk.)
$Ur(NO_3)_3$ 6 ccm (0,5 : 100 Alk.)

Trotz der Einhaltung möglichst gleicher Bedingungen gelang die Herstellung dieser Phosphore nicht immer in zufriedenstellender Weise, und es scheint, daß die Glühtemperatur und die Abgeschlossenheit gegen die Verbrennungsgase hier von besonders großem Einfluße sind. Ein länger als ½ bis ¾stündiges Erhitzen führte meist starke Schlackenbildung herbei. Leichter gelingen die Leuchtsteine aus den Karbonaten, welche regelmäßig gut lumineszierende Massen lieferten. Die Wirkung des Strontium- und Bariumoxydes wurde ebenfalls untersucht. Diese Oxyde schmelzen bei der hohen Temperatur des Roeßler Ofens, und die daraus hergestellten Leuchtsteinmischungen sintern zu einer steinharten Masse zusammen, die größtenteils in die Tiegelwände eindringt. So wenig daher diese völlig schmelzenden Oxyde oder gar die noch Krystallwasser enthaltenden Hydroxyde

des Strontiums und Bariums zur Herstellung von Phosphoren allein zu benützen waren, so wirksam kamen sie doch bei der Verwendung als Zusätze zu den schwerer zersetzlichen Karbonaten zur Geltung. Besonders schöne Resultate erzielt man nach folgender Vorschrift:

$Sr\ CO_3$	10 g
$Sr\ (OH)_2$	10 „
S	3 „
Li_2CO_3	0,5 g
$Th\ (NO_3)_4$	1 ccm (0,5 : 100 aq)

wodurch die Intensität des Luminophors erhöht und sein Abklingen verzögert wird.

Das Mischen verschiedener Erdalkalien.

Im Laufe dieser Arbeiten wurde die Beobachtung gemacht, daß sich die Erdalkalien auch untereinander mit Erfolg mischen lassen, und daß dadurch ein gleichmäßig hellblau phosphoreszierender Stein entsteht, der sich durch besonders langes Nachleuchten auszeichnet. Diesem Stein liegt folgende Zusammensetzung zu Grunde.

CaO	10 g
$SrCO_3$	10 „
$BaCO_3$	10 „
MgO	10 „
S	6 „
K_2SO_4	1 „
Na_2S0_4	1 „
Li_2CO_3	2 „
Stärke	2 „
$Bi\ (NO_3)_3.5H_2O$	2 ccm (0,5 : 100 Alk.)
Tl_2SO_4	2 ccm (0,5 : 100 Alk.) $^3/_4$h.

Durch einige Abänderungen in dieser Mischung läßt sich die Farbe des Phosphoreszenzlichtes modifizieren. Mit einem Zusatz von Wismut, Thallium und Thor erhielt man einen mehr ins Grünliche spielenden Stein.

Um das Verhalten zweier Erdalkalien bei ihrer Mischung zu einem Luminophor zu untersuchen, wurden folgende Massen hergestellt.

1.) $Ca(OH)_2$ 10 g
$SrCo_3$ 10 „
S 3 „
K_2SO_4 0,5 „
Na_2SO_4 0,5 „
Li_2CO_3 1 „
Stärke 1 „
$Bi(NO_3)_3.5H_2O$ 1 ccm (0,5 : 100 Alk.)
$RbNO_3$ 1 ccm (1 : 100 Alk.)

2.) $Ca(OH)_2$ 10 g
$BaCO_3$ 10 „
S 3 „
K_2SO_4 0,5 „
Na_2SO_4 0,5 „
Li_2CO_3 1 „
Stärke 1 „
$Bi(NO_3)_3.5H_2O$ 1 ccm (0,5 : 100 Alk.)
$RbNO_3$ 1 ccm (1 : 100 Alk.)

3.) $SrCO_3$ 10 g
$BaCO_3$ 10 „
S 3 „
K_2SO_4 0,5 „
Na_2SO_4 0,5 „
Li_2CO_3 1 „
Stärke 1 „
$Bi(NO_3)_3.5H_2O$ 1 ccm (0,5 : 100 Alk.)
$RbNO_3$ 1 ccm (1 : 100 aq)

Eine prachtvolle, intensiv hellblaue Phosphoreszenz, welche der oben genannten keineswegs nachstand, zeigte Masse Nr. 1.), ihr Kern leuchtete zuweilen violett. Masse Nr. 2 phosphoreszierte tiefblau und zeichnete sich ebenfalls durch ein langsames Abklingen aus. Auch die grünleuchtende Masse Nr. 3 wies eine lange Leuchtdauer auf, doch entbehrte sie den lichten Glanz der einfachen gelbgrünen Strontiummasse.

Ein ganz hervorragendes Lichtemissionsvermögen und zugleich das schönste und kräftigste Grün erzielt man jedoch dadurch, daß man in der hellblauen Calcium-Strontium-

masse das Strontium-Karbonat durch das leichter schmelzende Strontiumoxyd ersetzt.

In allen diesen Steinen wurde daher durch die Kombination der Mischung das Abklingen ganz außerordentlich verzögert, sodaß sie stundenlang ein helles Licht ausstrahlten, welches das Lesen im Dunkeln möglich machte.

Der Schwefelgehalt in Calcium-Strontium-Steinen.

Anschließend an diese Ergebnisse war es von Interesse festzustellen, ob in diesem Falle nicht doch der Gehalt an Sulfid ein anderer sei, und deshalb wurde derselbe noch für die beiden besten Leuchtsteine bestimmt, welche an Stelle von Calciumoxyd zum Teil Strontiumkarbonat bezw. -Oxyd enthalten und ihren Ausdruck in folgender Vorschrift finden.

CaO	20 g
$SrCO_3$ bezw. SrO	20 „
S	6 „
K_2CO_3	1 „
Na_2CO_3	1 „
Li_2CO_3	2 „
Stärke	2 „
$Bi(NO_3)_3.5H_2O$	2 ccm (0,5 : 100 Alk.)
$RbNO_3$	2 ccm (1 : 100 aq)

Die Analyse wurde wie bei den Kalkmassen ausgeführt. Der Gesamtschwefel der Strontiumkarbonatmasse betrug:

1. Angew. 0,5300 g Subst. Gef. 0,4592 g $BaSO_4$ = 11,96% Schwefel.
2. Angew. 0,4198 g Subst. Gef. 0,3660 g $BaSO_4$ = 12,03% Schwefel

Die Calciumoxyd-Strontiumoxyd-Masse enthielt an Gesamtschwefel:

1. Angew. 0,4807 g Subst. Gef. 0,4096 g $BaSO_4$ = 11,75 % Schwefel
2. Angew. 0,5074 g Subst. Gef. 0,4258 g $BaSO_4$ = 11,57 % Schwefel

Aus der Analyse ergibt sich, daß auch der Ersatz der Hälfte des Kalkes durch Strontiumkarbonat oder Strontiumoxyd keinen merklichen Einfluß auf den Gehalt an Sulfid

ausübt, denn in Bezug auf diesen unterscheiden sich die durch prächtigste Lumineszenz ausgezeichneten Phosphore nicht von minder leuchtenden Steinen.

Versuche über den Ersatz von Erdalkalien durch Lithium oder Magnesium.

Mit den Erdalkalien, welche in ihren Sulfiden sämtlich die Eigenschaft besitzen, zu phosphoreszieren, ist nach ihrer Stellung im periodischen System sowohl das Lithium wie das Magnesium nahe verwandt. Das Lithium als typisches Element der ersten Gruppe, als welches es bekanntermaßen zu den Erdalkalien in der zweiten Vertikalreihe besondere Beziehungen hat, das Magnesium als direktes Bindeglied zwischen den Alkalien und Erdalkalien. Es schien daher nicht ausgeschlossen, daß auch diese beiden Leichtmetalle analog den Erdalkalien leuchtende Produkte zu liefern imstande wären.

Versuche mit dem leichtschmelzenden Lithiumkarbonat Luminophore herzustellen, fielen jedoch ungünstig aus, trotzdem das Lithiumkarbonat, wie später gezeigt wird, als 2—4prozentiger Zusatz in den Erdalkalien erheblichen Einfluß auf den Leuchteffekt hat. Ganz ähnliche Erfahrungen macht man mit dem Magnesium. Bei einem teilweisen Ersatz des Calciumoxydes durch Magnesiumoxyd nämlich ergibt sich, daß ein Gehalt an Magnesiumoxyd, welcher höchstens bis zu 25 Prozent gesteigert werden darf, das Abklingen verzögert, daß ein höherer Gehalt die Lumineszenz aber beeinträchtigt. Wurde an Stelle des Calciumoxydes ausschließlich Magnesiumoxyd verwendet, und damit die folgende Mischung hergestellt:

MgO	20 g
S	3 „
K_2SO_4	0,5 „
Na_2SO_4	0.5 „
Li_2CO_3	1 „
Stärke	1 „
$Bi(NO_3)_3.5H_2O$	1 ccm (0,5 : 100 Alk.)
Tl_2SO_4	1 ccm (0,5 : 100 Alk.)

so phosphoreszierte sie nach dem Glühen in einem neuen

Porzellantiegel nicht. Nur an wenigen einzelnen Punkten war zuweilen ein schwaches Leuchten wahrzunehmen. Durch spektralanalytische Untersuchung jedoch konnten in diesen Punkten immer noch Spuren von Calcium nachgewiesen werden. Auch mit basischem Magnesiumkarbonat erhielt man keine Phosphoreszenz. Selbst beim Erwärmen des fertigen Produktes, um etwa latente Strahlungsenergie, wie spätere Beispiele zeigen werden, sichtbar zu machen, war nicht das geringste Leuchten zu bemerken. Fügte man aber zu 20 g Magnesiumoxyd nur 1 g Calciumoxyd oder Calciumfluorid hinzu, so trat schon Lumineszenz auf. Durch diese Versuche sieht man, daß es weder aus dem beständigen Magnesiumoxyd noch auch aus dem Karbonat gelingt, durch Glühen mit Schwefel und den nötigen Zusätzen Leuchtsteine zu erhalten.

Zeigt aber das in derselben Gruppe des periodischen Systems stehende Zink nicht ein ähnliches Verhalten? Auch aus Zinkoxyd und Schwefel kann man mit den nötigen Zusätzen keinen Leuchtstein herstellen. Trotzdem liefert das Zink, wenn es als auf nassem Wege dargestelltes Zinksulfid vorliegt, einen Luminophor, die bekannte Sidot'sche Blende.

Die Schwierigkeit, phosphoreszierende Massen aus Magnesiumverbindungen zu erhalten, ist daher zumeist wohl in der erschwerten Bildung der Sulfide zu suchen. Analog den Erdalkalien von Magnesiumsulfit und Magnesiumthiosulfat auszugehen versprach hier keinen Erfolg, da bei der Zersetzung dieser Sauerstoff enthaltenden Verbindungen immer Magnesiumoxyd entsteht und in der Tat ergaben auch diese Salze mit den üblichen Metallsalzzusätzen keine Spur von Lumineszenz.

Es blieb daher nur noch die Verwendung von fertig gebildetem Magniumsulfid in Erwägung zu ziehen. In der Literatur findet man nur wenige Angaben über die Darstellung von Magnesiumsulfid, so eine von Reichel[1]) und von

---

[1]) *J. f. prakt. Chemie, 12, 55; 1875.*

Fremy.[1]) Die erhaltenen Produkte führten jedoch ebenfalls nicht zum gewünschten Ziele.

Schluß.

Als Endresultat dieser Untersuchungen über das Erdalkali und seinen Sulfidgehalt hat sich demnach ergeben, daß das Erdalkalisulfid zwar, wie bekannt, die Phosphoreszenz hervorruft, daß es aber zur Erzielung eines kräftigen Leuchteffektes immer eines geeigneten Verdünnungsmittels z. B. des Calciumoxydes bedarf und daß ferner eine günstige Lumineszenzwirkung bei Anwesenheit von Polysulfiden erreicht wird, deren labile Bindung das Charakteristikum guter Leuchtsteine ist.

3. Ueber den Einfluß des Metalles.

Theorie.

Da der Metallgehalt in den Luminophoren den stärksten modifizierenden Einfluß ausübt, faßen die neueren Forscher die Leuchtmassen als feste Lösungen auf, in welchen das Erdalkalisulfid das Lösungsmittel, das Metall aber die gelöste Substanz darstellt und in allerjüngster Zeit wurde von L. Vanino[2]) auf Grund verschiedener Analogien der Leuchtsteine zu den Kolloidlösungen die Bezeichnung „feste Kolloidlösung oder Kolloidmasse" angeregt. Wie das Metall nämlich der Kolloidlösung die Farbe verleiht, so bedingt das Metall auch hauptsächlich die Phosphoreszenzfarbe des Leuchtsteines und die Intensität seines Leuchteffektes. Besonders auffallend ist, welch minimale Metallmengen in der Kolloid- wie in der Leuchtsteinchemie von Einfluß sind. Für die Phosphoreszenz erwiesen sich, wie bekannt, Kupfer und Blei, Mangan und Wismut, Thor und Thallium als wirksam. Diese Metalle waren, da sie sich oft als geringe Verunreinigungen in vielen Mineralien vorfinden, lange Zeit die unbekannte Ursache der Lumineszenz. Auch die Schalenkalke, bei denen hie und da ein geringer Wismutgehalt nachgewiesen werden konnte, haben jedenfalls gerade diesem den Vorzug zu danken, den sie früher zur Bereitung der Leuchtsteine genossen.

[1]) *J. f. pr. Ch. 57, 106, 1852.*

[2]) *Vanino, Gedenkboek van Bemmelen, 1910.*

Das Optimum des Wismuts.

Da ein Zusatz von Wismut von allen Metallen die größte Wirkung erzielt, wurde auch quantitativ festzustellen gesucht, mit welcher Menge von Wismutnitrat der höchste Leuchteffekt erreicht werden kann. Zu diesem Zwecke wurde eine 0,8prozentige alkoholische Wismutnitratlösung, in welcher das Wismutnitrat durch einige Tropfen Säure in Lösung gebracht worden war, verwendet. Einer Mischung, bestehend aus

CaO	40 g
S	6 „
K_2SO_4	1 „
Na_2SO_4	1 „
Li_2CO_3	0,5 „
Stärke	2 „

fügte man 2, 3, 4, 5 und 6 ccm dieser Lösung zu, glühte die Masse eine Stunde lang im Roeßler Ofen bei etwa 1200 Grad und nahm sie nach einer weiteren Stunde aus dem Tiegel. Es zeigte sich bei gleichmäßiger Magnesiumbelichtung von 15 Sekunden, daß 2 ccm der Wismutlösung den besten Leuchteffekt liefern, während die Masse mit 6 ccm nur in den ersten Sekunden stark leuchtet, dann aber sehr rasch abklingt. Demnach wurde ein Maximalgehalt von 0,000135 g Wismut auf 1 g der Masse gefunden. Wie erst nachträglich bemerkt wurde, sind von Lenard und Klatt[1]) ebenfalls ziffernmäßige Angaben darüber gemacht worden; sie stimmen mit den oben erwähnten überein, da sie für 1 g Calciumsulfid 0,0001 bis 0,0002 g Wismut als Maximalgehalt bezeichnen. Lenard und Klatt dehnten ihre Versuche auch auf die Strontium- und Bariumsulfide aus und fanden diese noch viel empfindlicher gegen den Einfluß des Wismuts. Für Bariumsulfid ist das Maximum sogar schon bei 0,00006 g Wismutzusatz erreicht. Vergleicht man ferner den Einfluß des Wismuts mit dem des Mangans, welcher von Bruninghaus[2]) in einer neueren Arbeit nochmals genau festgestellt wurde, so findet man:

---

[1]) *Lenard und Klatt; Ann. Phys. 15, 650; 1904.*
[2]) *Bruninghaus, Compt. rend. 144, 839; 1907.*

Bi : Ca-Masse = 1 : 7407
Mn : Ca-Masse = 1 : 254

Das Wismut ist also 29,18 mal wirksamer als das Mangan.

Das Optimum von Thallium, Thor, Rubidium.

Vielfach sind auch bei der Darstellung von Leuchtsteinen noch geringe Mengen von seltenen Erden verwendet worden. Als besonders wirksam haben sich bekanntlich nach Vanino Thallium- und Thor-Zusätze gezeigt. Bei Verwendung derselben ergab ein Zusatz von 2 ccm einer 0,5prozentigen Thalliumsulfatlösung im Verein mit Wismut in einer Calciummasse die schönsten Effekte und dieser Leuchtstein zeichnete sich besonders durch ein sehr langsames Abklingen aus. Auch Thornitrat lieferte in derselben Verdünnung sowohl in Calcium- wie in Strontiumsteinen sehr gute Resultate, es veränderte jedoch die Farbe der Phosphoreszenz sichtlich nach dem grünen Teile des Spektrums. Eine dem Thalliumsulfat sehr ähnliche kräftige Wirkung besitzt das Rubidiumnitrat und -Karbonat. Der Zusatz von 2 ccm einer 1prozentigen Lösung verlieh der violetten Masse einen rötlichen Schimmer. Weit mehr aber kam das Rubidium zur Geltung ohne gleichzeitigen Zusatz von Wismut in einer später noch zu erwähnenden orangegelb leuchtenden Bariummasse, in welcher es bei Verwendung größerer Mengen ein tiefes Orangerot hervorzurufen imstande war. Cer- und Zirkonsalze erwiesen sich weniger wirksam.

Als Zusätze wurden ferner verwendet 0,2 g Mangansulfat, 0,1 g Tantalsäure und 0,1 g Bariumplatincyanür, welche Beimengungen sich jedoch nicht vorteilhaft zeigten.

Auch geringe Mengen von Platinchloridchlorwasserstoffsäure und Goldchlorid, sowie die Zugabe kolloidaler Goldlösung konnten keinen wesentlichen Einfluß auf die Phosphoreszenz zeigen. Der Versuch, lichtempfindliche Silbersalze anzuwenden, lieferte ebenfalls kein besseres Resultat.

Zu bemerken ist dabei, daß die Prüfung der Lumineszenz mit freiem, aber der Dunkelheit akkomodiertem Auge ausgeführt wurde.

4. Ueber die Schmelzmittel.

Man pflegt den Luminophoren in der Regel farblose Salze als Schmelzmittel zuzufügen. Um die Wirksamkeit der einzelnen Salze zu ermitteln, wurden zunächst eingehende Versuche bei den Calciumpräparaten angestellt. Als Schmelzmittel kamen Lithiumkarbonat, Kaliumsulfat und Natriumsulfat in Betracht. Von günstigstem Einfluß erwies sich Lithiumkarbonat und Natriumsulfat; Kaliumsulfat war etwas weniger wirksam. Die Erklärung hierfür scheint darin zu liegen, daß erstgenannte Salze einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzen. Bekanntlich schmilzt Lithiumkarbonat bei 660 Grad, Natriumsulfat bei 880 Grad und Kaliumsulfat bei 1074 Grad. Dasjenige Salz, welches den niedrigsten Schmelzpunkt aufweist, wird am energischsten wirken, und aus dem gleichen Grunde werden Gemische, welche den eutektischen Punkt herabsetzen, von größerer Wirkung sein, als die einzelnen Salze mit höherem Schmelzpunkt. Experimentelle Versuche haben die Richtigkeit dieser Annahme bestätigt. Mischungen mit Salzen von höherem Schmelzpunkt, nämlich die Substituierung des Lithiumsalzes durch Berylliumsalze, der Ersatz des Natriumsulfates durch schwefelsaures Rubidium und die Verwendung des Caesiums an Stelle von Kalium ergaben in der Tat schlechtere Resultate.

Um zu ermitteln, ob die Säure des Salzes einen wesentlichen Einfluß auf die Luminesenz ausübt, wurden systematische Versuche mit den Karbonaten, Sulfaten und Chloriden angestellt und es erwies sich die Anwendung der Sulfate am günstigsten; ihnen folgen die Karbonate; die mit Chloriden hergestellten Mischungen hatten einen geringeren Leuchteffekt.

In derselben Weise wie bei den Calciumpräparaten wurden die Versuche auch bei denen des Strontiums durchgeführt. Dabei zeigte sich bei denselben ein abweichendes Verhalten. Während nämlich bei den Calciumverbindungen sich eine Mischung von Lithium-, Natrium- und Kaliumsulfat als eine ganz ausgezeichnete Schmelzmasse bewährte, erwies sich bei den Strontiumkompositionen der alleinige Zusatz von 2% Lithiumkarbonat am vorteilhaftesten.

Allgemein zeigte sich hierbei, daß die Menge des Zusatzes von ausschlaggebender Bedeutung ist, denn während 2% Lithiumkarbonat bei den Strontiumleuchtsteinen ein auffallend schönes, helleuchtendes Gelbgrün verursachten, wurde der Leuchteffekt bei Anwendung von größeren Mengen Lithiumkarbonat wie z. B. 12% sehr zurückgedrängt. Verschiedene andere Versuche bestätigten die Annahme, daß ein zu großer Zusatz von Schmelzmitteln die Lumineszenz gänzlich vernichten kann. Fügt man zu der Mischung eine größere Menge eines einzigen Salzes, so tritt dieser Fall früher ein als bei Verwendung von Salzmischungen und es ergab sich aus diesen Beobachtungen eine vollständige Uebereinstimmung mit Lenard und Klatt,[1]) nach denen bei einfachen Salzen ein Zusatz von etwa 1 bis 3 Prozent, bei gemischten Salzen aber von ca. 10 bis 13 Prozent ein überaus günstiges Resultat liefert.

5. Ueber den Zusatz von Stärke.

Außer den schon erwähnten Salzbeimengungen findet sich in den Vorschriften meist auch ein Zusatz von Stärke angegeben. Diese kommt offenbar als Reduktionsmittel in Betracht und ihr Einfluß auf die Lumineszenz wurde daher in Folgendem festzustellen gesucht. Zu diesem Zwecke wurden 2 gleiche Leuchtsteinmischungen bereitet, von denen die eine einen Zusatz von Stärke erhielt, die andere aber nicht. In Bezug auf den Leuchteffekt zeigte sich das mit Stärke hergestellte Produkt jedenfalls als das bessere und auch die Abscheidung des Polysulfidschwefels vollzog sich auf Zusatz von Säure hier etwas schneller als in der anderen Masse.

Dieser günstige Einfluß führte zu weiteren Versuchen mit steigenden Mengen an Stärke. Einer gewöhnlichen Kalkleuchtsteinmischung wurde zuerst keine Stärke, dann je 2, 4, 6 und 8 g derselben zugesetzt. Die Glühverluste betrugen in den entsprechenden Produkten 3 Prozent, 6,15 Prozent, 9,82 Prozent, 11,48 Prozent und 13 Prozent. Mit einer Menge von 4 g Stärke hergestellte Massen nahmen jedoch im Leucht-

[1]) *Lenard u. Klatt, Ann. Phys. 15, 649, 1904.*

effekte ab, mit 6 g leuchteten sie schlecht, mit 8 g gar nicht mehr.

Eine ähnliche Beobachtung wurde mit denselben Mengenverhältnissen an einem mit Lithium- und Thorzusatz hergestellten Strontiumkarbonatstein gemacht. Ohne Zusatz von Stärke oder mit 2 g derselben war sehr schöne Phosphoreszenz vorhanden, sie erlosch aber bei 4, 6 und 8 g. Die Glühverluste wuchsen hierbei von 20,21 Prozent bei fehlendem Stärkezusatz bis zu 22,45 Prozent, 23,5 Prozent, 30 Prozent und 39,1 Prozent.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß ein Zusatz von ca. 4 Prozent Stärke besonders für die Calciumoxydsteine am vorteilhaftesten ist. Gute Resultate erzielte man auch bei Verwendung von Rohrzucker an Stelle der Stärke, während man mit Kienruß Massen erhielt, die sich zwar weiß gebrannt hatten, aber sehr schlecht leuchteten.

6. Ueber die Glühdauer und Glühtemperatur.

Die Darstellung von Leuchtsteinen erfolgt bekanntlich immer durch Glühen der geeigneten Mischungen. Hierbei kommt die Dauer des Glühens und die erzielte Temperatur sehr in Betracht. Für alle Massen erwies sich ein ¾stündiges Glühen im Roeßler-Ofen bei 1200 Grad als sehr geeignet. Früher aus dem Ofen genommen hatten die Leuchtsteine meist wenig lebhafte Phosphoreszenz, da sie noch nicht genügend zusammengesintert waren. Gegen allzulanges Glühen zeigten sich die Calciumsteine, welche auch 2—3½stündiges Erhitzen bei 1200 Grad noch gut ertrugen, am unempfindlichsten. Die Strontiumkarbonat-, Strontiumthiosulfat- und besonders auch die Bariumsteine sinterten hingegen bei 1stündigem Erhitzen schon recht beträchtlich zusammen und verschlackten unter allmählichem Phosphoreszenzverluste.

Von besonderem Interesse war es, die Wirkung verschiedener Glühdauer auf die gemischten Erdalkalilumino-phore kennen zu lernen. Zu diesem Zwecke wurde der schon früher erwähnte, hellblau leuchtende Calcium-Strontium-Barium-Stein 2 Stunden lang im Roeßler-Ofen geglüht. Die steinharte, zusammengesinterte, schwarze Masse wies hier-

auf, mit dem Hammer zerschlagen, einen äußerst stark grüngelb leuchtenden, langsam abklingenden Kern auf, und erst nach dreistündigem Glühen im Roeßler-Ofen war bei diesem Stein die Phosphoreszenz geschwunden. Bei dem nach ¾stündigem Glühen ebenfalls prächtig hellblau leuchtenden Calcium-Strontium- und dem tiefblau lumineszierenden Calcium-Bariumstein lag die Fähigkeit zu phosphoreszieren, innerhalb engerer Grenzen. Schon nach 2stündigem Glühen war sie nahezu erloschen, da nur ein schmaler Rand am oberen Teil der Masse noch leuchtete. Zur Erzielung der prächtigen hellblauen Phosphoreszenz war daher die Einhaltung einer ¾stündigen Glühdauer unbedingt nötig, denn bei½stündigem Glühen zeigte die Masse ein wenig kräftiges Violett, nach einer Stunde aber ging die hellblaue Farbe bereits von dem heißeren Teil in Gelb, bezw. Grün über. Durch nachträgliches Glühen änderte die zu kurze Zeit erhitzte Masse ihre violette Phosphoreszenz nicht mehr. Ließ man die beiden hellblauen Massen längere Zeit an der Luft liegen, so zerfielen sie und leuchteten mehr grünlich. Demnach konnten sowohl bei allzulangem Glühen wie bei der Zersetzung ähnliche Farbenänderungen wahrgenommen werden.

Wendet man zu niedrige Temperaturen bei der Darstellung an, wie z. B. bei Benützung eines Bunsenbrenners oder auch nur eines schlecht ziehenden Roeßler-Ofens, so ist niemals eine lebhafte Phosphoreszenz zu erzielen. Die Einwirkung sehr hoher Temperaturen wie z. B. des elektrischen Ofens wurde gleichsfalls untersucht, indem man den Flammenbogen 1—3 Minuten lang einwirken ließ; doch war in diesem Falle überhaupt keine einheitliche Lumineszenz der ganzen Masse zu erhalten. Da sich der vorhandene elektrische Ofen für diese Zwecke aber nicht brauchbar zeigte, soll keineswegs behauptet werden, daß man bei geeigneten Vorrichtungen nicht zu guten Resultaten gelangen kann.

II.

Zur Lumineszenz der Luminophore.

1. Thermolumineszenz (Chemilumineszenz).

Lumineszenz bei Anwendung heisser Agentien.

Der Begriff der Lumineszenz umfaßt nach E. Wiedemann[1]) jedes durch irgend eine Energieform hervorgerufene anormale Leuchten im Gegensatz zu der nur durch Wärmezufuhr erzeugten Temperaturstrahlung, die auch bei einem vollkommen schwarzen Körper erfahrungsgemäß erst bei 360—500 Grad auftritt.

Die unmittelbare Veranlassung zur Entdeckung dieses Phänomens bei den Bologneser Steinen lag in der vorhergegangenen Einwirkung des Lichtes auf das fertige Glühprodukt. Die auf diese Weise entstehende Lumineszenz bezeichnet man als Photolumineszenz oder Phosphoreszenz.

Im Laufe der Zeit haben sich jedoch auch noch andere Energieformen zur Erregung von Lumineszenz als wirksam erwiesen.

Eine bekannte Tatsache ist es, daß die Leuchtmassen schon bei gelindem Erwärmen ein größeres Lichtausstrahlungsvermögen besitzen. Zur Erhöhung des Leuchteffektes genügt allein schon die Handwärme, werden aber Partikelchen der Masse im Dunkeln auf eine heiße Platte geworfen, so ist ein helles Aufglimmen zu bemerken. Durch zu hohe Temperaturen wird jedoch die Lumineszenz zerstört. Die zunehmende Schnelligkeit des Erlöschens kann man deutlich verfolgen, indem man einen Kalkphosphor in eine leicht schmelzende Legierung von Zinn und Blei, in das bei 417° flüßige Zink und endlich in geschmolzenes Silber einträgt, dessen Schmelzpunkt bei 999 Grad liegt. Die bei niederer Temperatur violette Phosphoreszenzfarbe geht dabei mit steigender Temperatur in Blau und Hellblau und kurz vor dem Auslöschen in Grün über. Ohne merklichen Schaden

---

[1]) *Wied. Ann. 34, 446, 1888.*

für die Phosphoreszenz ist es jedoch möglich, den Kalkphosphor 8 –10 Stunden lang auf 80 bis 100 Grad zu erhitzen.

Besonders schön zeigt sich die Lumineszenz bei Anwendung heißer Flüßigkeiten. Uebergießt man z. B. die vorher dem Lichte ausgesetzten Leuchtmassen mit heißem Wasser, Benzol, Amylalkohol oder Glycerin, Säuren, Anhydriden, Basen und Salzlösungen, so gelangt man zu den überraschendsten Leuchteffekten. Sowohl die Kalk- wie die Strontium- und Bariumpräparate strahlen hierbei in einem hellen Lichte auf. Von seltener Schönheit war besonders der Effekt bei Anwendung von heißer Schwefelsäure. Unter lebhafter Reaktion erstrahlten die Kalkphosphore in einem azurblauen Lichte, die Strontiummassen sandten ein prachtvolles smaragdgrünes Licht aus und ein Bariumpräparat leuchtete hell orangegelb. Dabei trat selbstverständlich eine heftige Reaktion ein, die Temperatur stieg sehr rasch an, Schwefelwasserstoffgeruch machte sich bemerkbar und bei den Kalkphosphoren ging die azurblaue Farbe in ein dunkles Moosgrün über, bis mit der vollständigen Zersetzung ein jegliches Leuchten erlosch. Diese Versuche wurden auch mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und Eisessig ausgeführt. Letzterer zeigte sich geeigneter als die Schwefel- und Salpetersäure, da deren Dämpfe den Beobachtungen etwas hinderlich sind.

Wie die Versuche ergaben, kann man demnach bei den Leuchtmassen durch Mithilfe chemischer Agentien Effekte erzielen, welche die durch stärkste Belichtung erhaltenen Resultate, wie sie z. B. die Quecksilberlampe liefert, weit übertreffen.

Lumineszenz bei Anwendung chemischer Agentien in der Kälte.

Daß die chemischen Agentien auch in der Kälte wirksam sind, zeigten folgende Versuche. Versetzte man z. B. einen Kalkphosphor mit Schwefelsäure von gewöhnlicher Temperatur, so trat sofort ein blaues Aufleuchten ein und eine konzentrierte Aluminiumsulfatlösung wirkte ebenfalls in der Kälte. Sogar unter Eiskühlung war es noch möglich, den

Kalkphosphor durch chemische Mittel anzuregen. Die Strontiummasse und die Bariumphosphore reagierten träge oder gar nicht mehr. Einen sehr schönen Leuchteffekt zeigten ferner mit konzentrierten Säuren behandelt, gerade diejenigen Kalkleuchtsteine, welche sich gegen die Einwirkung des Tageslichtes scheinbar unempfindlich verhielten. Dieses war zu konstatieren bei einem Phosphor von folgender Zusammensetzung:

CaO	40 g
S	6 „
K_2SO_4	1 „
Na_2SO_4	1 „
$Li_2\ CO_3$	2 „
Stärke	2 „
SbOCl	2 ccm (1 : 100 Alk.)

Die bei der Zersetzung auftretende Reaktionswärme hat hier demnach genügt, um die schon von Lenard und Klatt[1]) beobachtete blaue Hitzebande der Calciumantimonphosphore zum Leuchten anzuregen.

Bei der Verwendung von Phosphorpentoxyd und Wasser traten ähnliche Erscheinungen auf. Jedesmal fand beim Verreiben der Luminophore mit Phosphorpentoxyd und Wasser ein intensives Aufleuchten statt. Es wurde aber dabei die Beobachtung gemacht, die in der Literatur noch nicht zu finden ist, daß schon Phosphorpentoxyd, mit Wasser benetzt, im Dunkeln leuchtet. Trotzdem war zu konstatieren, daß auf den Leuchteffekt der Luminophore durch die bei der Vereinigung von Phosphorpentoxyd und Wasser auftretende Reaktionswärme ein überraschender Einfluß ausgeübt wird. Am schönsten konnte man dieses bei einem Strontiumpräparat welches durch Glühen von 40 g Strontiumkarbonat mit 6 g Schwefel und 2 Prozent Lithiumkarbonat hergestellt war, beobachten. Dieses Präparat leuchtete durch Magnesiumlicht angeregt grünlich, mit Phosphorpentoxyd und Wasser benetzt trat aber ein tiefes intensiv leuchtendes Grün auf. Es sei ferner noch darauf hingewiesen, daß auch andere Verbindungen wie Calciumoxyd, oder entwässertes Calcium-

[1]) *Ann. Phys. 15, 473, 1904.*

chlorid, auch Calciumhydrür, also Substanzen, die sich unter starker Erhitzung mit Wasser vereinigen oder Wasser anziehen, in ähnlicher Weise wirken. Auch wenn die Massen mit Chlorkalk verrieben und mit Wasser benetzt werden, stellt sich unter starkem Erwärmen Phosphoreszenz ein.

Verhalten der abgeklungenen Massen.

Das Aufleuchten der Steine trat selbst dann ein, wenn dieselben vorher vollständig abgeklungen waren. Nur auf die Bariummassen mit erloschener Phosphoreszenz war ein Einfluß chemischer Agentien nicht mehr zu bemerken. Ebensowenig gelang es aber auch, dieselben durch einfaches Erwärmen im Trockenkasten wieder anzuregen. Selbst Strontiumsteine zeigten hierbei, nach vollkommenem Abklingen, kaum mehr eine Lumineszenz, während sie doch infolge von Reaktionswärme noch zu sichtbarem Aufleuchten gebracht werden konnten. Die in Bezug auf ihr Leuchtvermögen am leichtesten reagierenden Kalkphosphore indessen sind, wie die Versuche zeigten, auch nach völligem Verluste ihrer Lumineszenz durch die besprochenen chemischen Agentien lebhaft anzuregen. Auch die einfache Erwärmung genügte, um einem Kalkphosphor, der sich vor jeder Lichteinwirkung geschützt, in einem Trockenkasten befand, wieder Leuchtvermögen zu verleihen und zwar trat dieses, wie festzustellen war, schon bei einer Temperatur von 34 Grad ein.

Verhalten der niemals belichteten Massen.

Von Interesse war es ferner, dieselben Versuche auch mit Phosphoren anzustellen, welche noch niemals dem Zutritt von Lichtstrahlen ausgesetzt waren. Zu diesem Zwecke wurde ein schön leuchtender Kalkphosphor nach folgender Vorschrift hergestellt:

CaO	40 g
S	6 „
K_2SO_4	1 „
Na_2SO_4	1 „
Li_2CO_3	2 „
Stärke	2 „
$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	2 ccm (0,8 : 100 Alk.)

Die Masse wurde im hessischen Tiegel ¾ Stunden lang im Roeßler-Ofen etwa einer Temperatur von 1200 Grad ausgesetzt und nach dem Erkalten sofort in die Dunkelkammer gebracht und nur der unterste Teil zur Reaktion verwendet. Ein deutliches Aufleuchten der ganzen Masse fand hier bei Behandlung mit konzentrierten Säuren nicht statt, ebensowenig beim Erwärmen mittelst einer kleinen Bunsenflamme, deren Licht durch eine dünne Asbestplatte abgehalten war. Nur zuweilen konnte man, wenn man heiße konzentrierte Schwefelsäure zur Reaktion benützte, ein funkenartiges Aufleuchten eines einzelnen kleinen Partikelchens sehen. Da die eingehenden Versuche Lenard und Klatts ergeben haben, daß ein Leuchten ohne vorhergegangene Belichtung infolge einer Temperaturerhöhung ausgeschlossen ist, dürfte in letzterem Falle wohl Chemilumineszenz vorliegen, deren Auftreten bei der Behandlung der Massen mit Säuren immerhin nicht unmöglich erscheint. Die nichtbelichteten, an und für sich trägeren Strontium- und Bariumpräparate konnten weder durch einfache Temperaturerhöhung, noch durch heiße konzentrierte Schwefelsäure zum Leuchten angeregt werden.

Beurteilung der Wärmeenergie.

Diese Versuche zeigten somit, daß die Zufuhr von Wärme auf nicht belichtete Massen keinen Einfluß hat, auf abgeklungene Steine aber lumineszenzerregend wirken kann. Es wird hierbei nach Ansicht verschiedener Forscher durch die zugeführte Wärme der letzte Rest von Energie freigemacht, der bei gewöhnlicher Temperatur im Leuchtstein zurückgehalten wird. Das größte Aufspeicherungsvermögen besitzen demnach die Kalkphosphore; doch bleibt, wie schon Forster[1]) gezeigt hat, diese bei gewöhnlicher Temperatur aufgesparte Restenergie nicht dauernd erhalten. Während er nämlich einen abgeklungenen Phosphor nach 2tägigem Aufbewahren im Dunkeln durch Erhitzen zu hellem Aufleuchten brachte, konnte er nach einem Jahre auf dieselbe Weise nur noch eine schwache Lumineszenz erzielen, obgleich der Phosphor nach erneuter Magnesiumbelichtung keine Abnahme seines Leuchtvermögens zeigte. Auch Lenard[2]) er-

[1]) *Forster, Ann. Phys. Pogg. 249, 1868.*
[2]) *Lenard & Klatt, Ann. Phys. 15, 457, 1904.*

wähnt derartige Alterungsvorgänge bei der Aufspeicherung von Lichtenergie.

Die ausgeführten Versuche können daher die Ansicht genannter Forscher nur bestätigen, da der Wärme tatsächlich mehr die Wirkung einer auslösenden als einer erregenden Energie zuzukommen scheint.

2. Tribolumineszenz.

Beobachtung von Tribolumineszenz.

Eine andere Art von Lumineszenz wurde noch an den Erdalkalisulfiden bemerkt, die durch die Reibung der Kryställchen verursacht, sich als sogenannte Tribolumineszenz erklären läßt. Zu verschiedenen Malen konnte man nämlich im Dunkeln bei der Betrachtung eines noch im Ofen befindlichen Steines ein deutliches Leuchten während seiner Abkühlung wahrnehmen, welches durch das hierbei stattfindende Auskrystallisieren bedingt war. Wurde ein Kalkphosphor noch heiß im Tiegel zerstoßen, so trat ebenfalls an den betreffenden Stellen ein deutliches Aufleuchten ein. Bei den viel härteren Strontium- und Bariumpräparaten war diese Erscheinung weit besser zu beobachten. Sie leuchteten beim Zerstoßen in der Hitze blitzartig auf und zeigten längere Zeit blau leuchtende Bruchflächen. Wie der Augenschein lehrte, trat auch die krystallinische Struktur der letzteren mehr hervor als bei dem mikroskopisch feinen Krystallpulver verschiedener Kakphosphore, welches aber auch wie das der Strontium- und Bariumsteine doppelt brechend war.

3. Photolumineszenz.

Die Erregung von Photolumineszenz.

Die für die Leuchtsteine charakteristische Art der Lumineszenz ist ihre schon erwähnte hervorragend schöne Photolumineszenz oder Phosphoreszenz. Es ist bekannt, daß zur Anregung derselben ein an ultravioletten Strahlen reiches Licht, wie Sonnen- oder Magnesiumlicht oder die Strahlen der Quecksilberlampe am geeignetsten sind. Je größer die

Lichtstärke hierbei ist, desto kräftiger lumineszierd darnach der Phosphor. Eine längere Dauer der Belichtung hingegen führt nicht zu einer beliebigen Steigerung der Phosphoreszenz. Immerhin ist aber zur Entfaltung des höchsten Leuchteffektes eine gewiße Zeit nötig. Diese bezeichnen Bunsen und Roscoe[1]) als photochemische Induktion. Versuche ergaben nun, daß dieselbe sehr verschiedene Werte annehmen kann und zwar ist sie bei Leuchtmassen mit hohem Metallgehalt und einfacher Komposition kürzer als bei niederem Metallgehalt und komplizierter Zusammensetzung. Entsprechend der schnelleren Erregung nimmt aber auch die Phosphoreszenz der ersteren schneller ab als der letzteren. Als typische Beispiele hierzu können die beiden folgenden Massen genannt werden:

1.)	CaO	40 g
	S	6 g
	K_2SO_4	1 g
	Na_2SO_4	1 g
	Li_2CO_3	2 g
	Stärke	2 g
	$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	6 ccm (0,5 : 100 Alk.)

2.)	CaO	10 g
	$SrCO_3$	10 g
	$BaCO_3$	10 g
	MgO	10 g
	S	6 g
	K_2SO_4	1 g
	Na_2SO_4	1 g
	Li_2CO_3	2 g
	Stärke	2 g
	$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	2 ccm (0,5 : 100 Alk.)
	$RbNO_3$	2 ccm (1 : 100 aq]

---

[1]) *Bunsen und Roscoe, Pogg. Ann. 101, 254, 1857.*

Versuche zur Erhaltung der Photolumineszenz.

Um die Abnahme des Leuchteffektes nach Möglichkeit zu verhindern, wurden weitere Versuche angestellt.

I. Versuch.

Bekanntlich sind Phosphoreszenz und Fluoreszenz nahe verwandte Erscheinungen und E. Wiedemann[1]) ist es sogar gelungen, den Uebergang von Fluoreszenz zu Phosphoreszenz festzustellen, indem er eine fluoreszierende Lösung von Eosin in Gelatine erstarren ließ. Es wurde daher der Versuch gemacht, fluoreszierende Substanzen zur Verstärkung bezw. Erhaltung der Phosphoreszenz zu benützen. Die Leuchtmassen wurden in Fluorescein- und Urannitratlösung eingetragen oder mit festen fluoreszierenden Körpern wie z. B. Phenantren verrieben. Sie änderten aber dadurch ihren Leuchteffekt nicht. Nur das helle violette Licht des Kalkphosphors in der Fluoresceinlösung wirkte in der Weise auf dieselbe, daß sie auch im Dunkeln in einem kräftigen Grün fluoreszierte. Ferner wurden stark lichtbrechende Flüßigkeiten wie Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform verwendet. Die Lumineszenz schien aber nicht davon beeinflußt.

II. Versuch.

Zur Verstärkung der Phosphoreszenz lag es ganz besonders nahe, einen Versuch mit den sogenannten optischen Sensibilatoren zu machen. Als solche werden zur Aktivierung bei photochemischen Prozessen vorzüglich geringe Mengen von organischen Farbstoffen, z. B. Rhodamin, Eosin oder auch Kaliumdichromat in Verbindung mit Gelatine benützt. Wurden diese Substanzen jedoch mit den Leuchtsteinen vermischt, so zeigten diese keineswegs bessere Resultate.

III. Versuch.

Da es nicht ausgeschlossen war, daß die umgebende Luft die Abnahme der Phosphoreszenz beschleunigen konnte, wurden Kalkleuchtsteine auch in verschiedene Gasatmosphären verbracht, wie Wasserstoff, Kohlendioxyd, Ammoniak,

---

[1]) *Wiedemann, Chwolson, II. pag. 569.*

Schwefelwasserstoff, Sauerstoff. Bei gewöhnlichem wie bei vermindertem Drucke blieben sie jedoch indifferent, ja selbst mit sauerstoffabgebenden Substanzen wie Kaliumchlorat -perchlorat, Bariumsuperoxyd gemischt und gelinde erwärmt, zeigten sie keine besondere Reaktion. Indessen ergab sich hierbei, daß das Bariumsuperoxyd bei der Zersetzung an und für sich aufleuchtete.

Nach allen diesen Versuchen ist es somit auf keine Weise gelungen, das Abklingen der Phosphore durch eine nachträgliche Behandlungsweise des fertigen Produktes zu verzögern.

Die Abschwächung der Photolumineszenz durch Druck.

Die auffallende Erscheinung, daß starker Druck die Leuchtkraft der Luminophore außerordentlich abschwächt, haben bereits Lenard[1]) und später Waentig[2]) beobachtet. Waentig schreibt: „Beim Verreiben in der Achatreibschale zeigen die phosphoreszierenden Sulfide das Auftreten einer Verreibungsfarbe und eine Abnahme der Phosphoreszenz und zwar Strontium- und Bariumsulfid erheblich schneller und stärker als Calciumoxyd.“ Er kommt bei seinen Untersuchungen zu dem Schluße, daß eine vollständige Vernichtung der Leuchtkraft auf diesem Wege nicht möglich ist und daß der Einfluß der Temperatur auf die Beständigkeit der Verreibungsprodukte ein außerordentlich großer ist. Es gelang ihm nach seinen Experimenten schon bei einer Temperatur von 100 Grad aufwärts eine allmähliche Rückverwandlung des Verreibungsproduktes in das leuchtende zu erzielen.

Versuche nach dieser Richtung hin konnten die Beobachtungen Waentigs bestätigen, und es zeigte sich ferner, daß auch die gemischten Luminophore, also die Calcium-Strontium-, bezw. die Calcium-Strontium-Bariumsteine unter Druck ebenfalls, wie vorauszusehen war, leiden, jedoch nicht so stark wie die einfachen Strontium- oder Bariumsteine.

---

[1]) *Lenard, Ann. Phys. 12, 439, 1903.*

[2]) *Waentig, Z. f. phys. Chemie, 44, 499, 1903 und 51. 450, 1905.*

Bis jetzt führte man das Experiment in der Reibschale aus; es wurde nun versucht, die Leuchtfarbe in ein Rohr einzuschließen und während 4—5 Stunden einer Temperatur von 250 Grad auszusetzen. Der Erfolg war der gleiche, die Masse büßte außerordentlich viel von ihrem Leuchtvermögen ein.

Die Ursache dieser Erscheinung kennt man nicht. Lenard und Klatt nahmen an, daß beim Verreiben eine verdichtete Modifikation der Phosphore entstehe, welche das Leuchten ungünstig beeinfluße, da der Aufbau phosphoreszenzfähiger Moleküle ein komplizierter und stark raumbeanspruchender sein dürfte.

Die Verreibungsfarbe.

Die Druckwirkung verursacht jedoch nicht nur ein starkes Zurückgehen der Phosphoreszenz sondern veranlaßt auch eine Veränderung der eigentlichen Körperfarbe. Verreibt man z. B. ohne Zutritt des Lichtes die weißlich aussehenden Calciummassen, die grünlichweißen Strontium- und die gelblichweißen Bariumphosphore, so verlieren sie ihre ursprüngliche Farbe und nehmen einen mehr oder minder grauen Ton an. Eine rötliche Färbung, wie sie Waentig beobachtet hat, entsteht jedoch, wie wiederholte Versuche gezeigt haben, nur beim Verreiben im Lichte und ist niemals zu bemerken, wenn die Massen im Dunkeln gepulvert werden. So nahm z. B. folgende grünlichweiße Strontiummasse:

$SrCO_3$	40 g
S	6 g
Li_2CO_3	1 g
$Th(NO_3)_4$	2 ccm (0,5 : 100 Alk.)

im Dunkeln verrieben einen graugelblichen Ton an, wurde sie dann aber dem Lichte ausgesetzt, so trat sofort die rötliche Farbe auf. Diese ist daher ohne Zweifel auf die direkte Einwirkung von Licht zurückzuführen und dürfte im besonderen als Anlauffarbe bezeichnet werden.

Die Anlauffarbe.

Welche Bestandteile der Leuchtmasse für das Auftreten der rötlichen Anlauffarbe in Betracht kommen, wurde in

Folgendem noch zu ermitteln gesucht. Als Ursache derselben ist einerseits der Metallgehalt, anderseits der Schwefelgehalt der Massen angenommen worden. Versuche lassen erkennen, daß wahrscheinlich der Schwefel das rötliche Anlaufen der Phosphore am Lichte bedingt. Bei Verwendung größerer Metallmengen z. B. von 6 ccm Wismutlösung auf 40 g Calciumoxyd trat nämlich nur eine Gelbfärbung der Produkte, aber niemals eine stärkere Anlauffarbe auf, während diese ohne Ausnahme mit steigendem Schwefelgehalte an Intensität bedeutend zunahm. So liefen mit 6 g und 9 g Schwefel dargestellte Calciumsteine auch bei langem Stehen im Lichte kaum etwas an, schwefelreichere Phosphore aber überzogen sich schon nach einigen Sekunden mit einer rötlichen, ja rötlich braunen Anlauffarbe.

Eine weitere Frage ist, ob diese Anlauffarbe etwa von einer durch das Licht bewirkten Zersetzung des Sulfides, bezw. Polysulfides herrührt.

Zum Nachweise von etwaigem freien, durch die Belichtung abgeschiedenen Schwefel wurden deshalb je 2 g der schwefelreichsten Kalkleuchtsteine sowie 2 g eines nur mit 6 g Schwefel angefertigten Luminophors in möglichst dünner Schicht während 6 Stunden der Einwirkung des hellen Tages- resp. Sonnenlichtes ausgesetzt. Entsprechend dem verschiedenen Schwefelgehalte trat die Anlauffarbe in ganz verschiedener Stärke auf, doch als die Massen mit je 20 ccm Schwefelkohlenstoff 2 Stunden lang in der Schüttelmaschine geschüttelt und dann filtriert waren, setzten die klaren Lösungen bei keinem Produkte nennenswerte Mengen ab.

Es ist somit nicht gelungen, eine Abscheidung von Schwefel in den rötlich gefärbten Massen zu konstatieren und ein Beweis, daß die Polysulfidbildung die Veranlaßung für sie ist, konnte nicht erbracht werden. Die Frage ist daher als eine offene zu bezeichnen. Da beide Erscheinungen die Rotfärbung der Massen sowohl wie die Phosphoreszenz auf die Wirkung des Lichtes zurückzuführen sind, so lag der Gedanke nahe, daß eine Gesetzmäßigkeit zwischen beiden Erscheinungen vorhanden ist. Aber verschiedene Versuche zeigten, daß zuweilen stark anlaufende Kalkfarben eine recht

schlechte Phosphoreszenz aufwiesen. Es kann daher die Anlauffarbe weder die Ursache noch die Folge starker Phosphoreszenz sein und es gelang daher auch nicht, nach dieser Richtung eine Abhängigkeit der beiden Erscheinungen von einander festzustellen.[1])

---

[1]) *Vgl. Mourelo, Arch. phys. et nat. Genève, 25, 15—35, 1908, C. B. I./II. pag. 522.*

III.

Zur Darstellung neuer Kompositionen.

1. Violette und blaue Lumineszenz.

Kalkphosphore.

Im Laufe der Arbeit sind weit über 300 Leuchtsteine dargestellt worden und aus der großen Anzahl von Kompositionen hat sich ergeben, daß die Kalkphosphore mit den nötigen Zusätzen das kräftigste Violett hervorzubringen imstande sind, die Strontiummassen, die gelblichgrüne oder grüne Phosphoreszenzfarbe zur höchsten Wirkung zu steigern vermögen und die Bariumsteine besonders geeignet sind, im roten Teile des Spektrums Lumineszenz zu erregen.

Es scheinen jedoch für das kurzwellige Violett günstigere Bedingungen vorzuliegen als für das Entstehen der weniger brechbaren Strahlen, da die Leuchtsteine mit steigendem Atomgewicht des Erdalkalis schwerer anzuregen sind.

Daher fand bis jetzt auch meist nur die violette Phosphoreszenz, wie z. B. die der Balmain'schen Leuchtfarbe praktische Verwertung, während die übrigen Luminophore infolge ihrer verhältnismäßig geringen Lichtdauer nur theoretisches Interesse besaßen.

Durch eine geeignete Komposition ist es jedoch, wie die Versuche ergaben, möglich, bei allen Erdalkalimassen den Leuchteffekt noch wesentlich zu steigern, und in verschiedenen Fällen gelang es, hervorragend schöne Effekte zu erzielen, die nach früheren Vorschriften in ähnlicher Weise nicht erreicht wurden.

Wie im Vorhergehenden erwähnt, zeichnen sich insbesondere die mit Wismut- und Thalium- oder Rubidiumsalzen und einem lithiumhaltigen Zusatz hergestellten Präparate durch gutes Leuchtvermögen und langsames Abklingen aus. Hierbei ist zu bemerken, daß das Wismut in allen Erdalkalien violette Phosphoreszenz hervorruft, dieselbe aber nur in den Kalkmassen schön zur Geltung kommt. Ein mehr weißliches und weniger kräftiges Licht lieferten die Uransalze. Vanadinchlorid als Zusatz wirkte auf die violett

leuchtenden Kalkluminophore insofern verändernd ein, daß eine grüne Phosphoreszenz entstand, die beim Erhitzen in Blau überging. Bei Verwendung von Ammoniumvanadinat war, wie gewöhnlich blaue Lumineszenz zu bemerken. Wie ein größerer Zusatz von Schwefel in diesen Massen von Vorteil war, so zeigte sich auch die Benützung gemischter Salze als Schmelzmittel sehr geeignet. Besonders in Betracht kam auch die Verwendung einer geeigneten Kalksorte, doch gelingt die Herstellung dieser Steine im allgemeinen sehr leicht, da sie gegen eine verschiedene Glühdauer sowie andere Einflüße am wenigsten empfindlich sind.

Kalk-Erdalkaliphosphore.

Die im ersten Abschnitte bereits erwähnten gemischten Erdalkalisteine, die bei der Herstellung einiger Sorgfalt bedürfen, zeichnen sich hingegen als fertige Produkte durch großes Leuchtvermögen und lange Dauer der Lumineszenz wesentlich aus. Es gelang auf diese Weise die verschiedensten Töne zwischen blauer und grüner Phosphoreszenz zu erzeugen, indem man das Calciumoxyd mit den Karbonaten. Hydroxyden und Oxyden des Strontiums und Bariums mischte. Während Bariumkarbonat und Hydroxyd mit Calciumoxyd eine tiefblaue Farbe zeigten, lieferte Strontiumkarbonat eine hellblaue und Strontiumoxyd sogar eine prächtig grüne Phosphoreszenz. Ein größerer Zusatz von Kalk führte stets zu einer blaueren Farbe und wie zu bemerken war, überwog immer der Einfluß derjenigen Komponente, welche das niedrigere Atomgewicht besaß. Demnach übte der Calciumzusatz eine besondere Wirkung auf die Phosphoreszenz aus und es lag daher nahe, gerade diesen zur Erzielung verschiedener Lumineszenzfarben zu variieren.

So wurde z. B. in einer Calciumoxyd-Strontiumkarbonat-Masse die Hälfte des Kalkes durch Calciummolybdat und Calciumwolframat ersetzt. Während das Molybdat die Masse grün färbte und kaum lumineszieren ließ, konnte man mit Calciumwolframat hingegen sehr schöne Resultate erzielen. Wandte man in einem Calciumoxyd-Strontiumoxydstein als Ersatz der Hälfte des Kalkes Calciumwolframat an, so ent-

stand ein prachtvoll meergrün leuchtender Luminophor, der sich durch ein sehr langsames Abklingen auszeichnete. Ein größerer Zusatz von Calciumwolframat verstärkte den Effekt nicht.

Es genügte in diesen gemischten Leuchtsteinen auch ein Zusatz von 6 g Schwefel, da die grüne Phosphoreszenz derselben durch größere Schwefelmengen etwas litt. Bei Zusatz von Arsentrisulfid trat die grüne Lumineszenz ebenfalls etwas zurück. Durch Beimengung anderer gefärbter anorganischer Stoffe wie Schwefelantimon, Ultramarin, Thenard's Blau ging der Leuchteffekt größtenteils verloren.

Außer ihrem starken Emissionsvermögen und der langen Dauer derselben besitzen die gemischten Calcium-Strontium-Steine vor den einfachen Strontiumphosphoren noch einen weiteren Vorzug. Sie sind gegen die Atmosphärilien widerstandsfähiger und behalten jahrelang ihre ursprüngliche Körperfarbe bei, während reine Strontiummassen schon nach einigen Monaten braune Zersetzungsprodukte aufweisen.

2. Grüne und gelbe Lumineszenz.

Strontiumphosphore.

Ein einfacher Strontiumleuchtstein ist der nach Becquerel's Angaben[1]) grüngelb phosphoreszierende Luminophor aus Strontiumkarbonat, Schwefel und 2 Prozent Soda oder Lithiumkarbonat. Wie gefunden wurde, begünstigt auch den Leuchteffekt dieser einfachen Komposition ein Zusatz von Thorsalz in hohem Maße und ein Phosphor von prächtig gelbgrünem Lichte ist folgender:

$SrCO_3$	40 g
S	6 g
Li_2CO_3	1 g
$Th(NO_3)_4$	2 ccm (0,5 : 100 Alk.)

Er fluoresziert schon bei Tage und klingt viel langsamer ab als ohne Thorzusatz, wenn auch seine Leuchtdauer nicht entfernt an die der Calciumstrontiumsteine heranreicht. Das starke Nachlassen seines Lumineszenzvermögens beim Ver-

[1]) *Becquerel, Compt. rend. 107, 892, 1888.*

reiben wurde im zweiten Abschnitte der Arbeit erörtert. Bemerkt sei nur noch daß Thornitratlösung auch bei anderen Phosphoren die Farbe der Lumineszenz nach dem grünen Teile des Spektrums hin abändert. Auch ein Zusatz von 0,1—1 g Arsensulfid war für diese Strontiumkarbonatmasse günstig und ließ sie in einem gleichmäßigen leuchtenden Grün erstrahlen.

3. Orangegelbe und rote Lumineszenz.

Zusammenstellung der Literatur.

Was die am schwersten anzuregenden, wenig brechbaren Strahlen betrifft, so existiert trotzdem eine Reihe von Vorschriften zur Erzielung roter Lumineszenz. So will Forster[1]) einmal einen prachtvollen Leuchstein von einer gesättigten orangeroten Farbe aus Bariumsulfat und Kohle erhalten haben. Nach einer weiteren Mitteilung erhält man einen Phosphor von rötlichem Lichte, wenn man 100 Teile geglühte Muschelschalen hauptsächlich von Tridacna und Sepia herrührend, mit 100 Teilen Calciumoxyd, 25 Teilen geglühtem calciniertem Seesalz und 60 bis 70 Teilen Schwefel mischt und die Masse in einem Tiegel sehr vorsichtig zum Glühen erhitzt. Durch Beimengung von 6—7 Prozent frisch geglühtem Strontiumsulfid gibt die Masse ein rötliches Licht ab.

Ferner soll die Darstellung eines roten Steines[2]) bei Anwendung von Kalknatron und Austernschalen oder anderen schwefelhaltigen Muscheln gelingen.

Im Jahre 1888 erwähnte Becquerel,[3]) daß er mit Calciumkarbonat, ein Hundertstel Rubidiumkarbonat[4]) und ein Zweitausendstel Natriumkarbonat eine Masse erhalten habe, die mit Schwefel calciniert, in der Mitte feuerrot aussieht, wo sie die Tiegelwände berührte, aber grün leuchtete und

---

[1]) *Forster, Ann. Phys. 133, 94 u. 228, 1868.*

[2]) *Neueste Erfind. u. Erfahr. Zeitschr. 1890.*

[3]) *Becquerel, Compt. rend. 107, 894, 1888.*

[4]) *Nach dem Referat „Neueste Erfind. u. Erfahr." 1889, 88: ein Hundertstel Rb $_2CO_3$. Nach Originalbericht ein Tausendstel Rb_2CO_3.*

beim zweitmaligen Calcinieren nur noch grünes Licht aussandte.

Lenard und Klatt, die ihre umfaßenden, höchst interessanten Arbeiten über die Erdalkaliphosphore im Jahre 1904 zum Abschluß brachten, haben, bei der großen Menge von Präparaten nur verhältnismäßig wenig von ins Rötliche spielenden Leuchtsteinen angeführt. So erhielten sie bei einer Calciumsulfidmasse ein orangerotes Leuchten, als sie ihr minimale Mengen von Silber[1]) und einen Zusatz von Lithiumsulfat zufügten; in einem Strontiumsulfidpräparat aber verursachten Spuren von Antimon und ein Zusatz von Kaliumsulfat eine lachsrote Farbe. Es scheint jedoch eine ganz besondere Sorgfalt zur Erzielung dieser Töne nötig zu sein, da Lenard und Klatt selbst darauf hinweisen, daß eine silberhaltige, mit Lithium- und Natriumzusätzen[2]) hergestellte Strontiumsulfidmasse nur rötlich erscheine bei vorsichtigem kurzen Glühen, andernfalls aber nicht rot sondern violett lumineszierе, denn das Glühen sei hier mehr von Einfluß als der Zusatz.

Rötlich leuchtende Steine erhielten Lenard und Klatt ferner durch Zufügen von Nickel[3]) zur Calciumsulfidmasse. Die verschiedenen Zusätze wie Natriumsulfat, Natriumfluorid, Lithiumsulfat schienen auch hier die Farbe kaum zu beeinflußen. Nur mit Calciumfluorid entstand ein tiefes, obgleich rasch abklingendes Rot, während die meisten anderen Steine auch diejenigen mit Silberzusatz, wie Lenard und Klatt mitteilen, ein reines Rot nicht aufweisen konnten.

Nach Waentig, der ein Jahr darauf über die phosphoreszierenden Erdalkalisulfide arbeitete, soll auch durch Spuren von Platin[4]) eine rötliche Phosphoreszenz erzeugt werden.

Nachprüfung der Vorschriften.

Es wurden zunächst einige der vorgefundenen Angaben

---

[1]) *Ann. Phys. 15, 663, 1904.*
[2]) *Ann. Phys. 15, 653, 1904.*
[3]) *Ann. Phys. 15, 233, 1904.*
[4]) *Waentig, Zeitschr. f. phys. Chem. 51, 449, 1905.*

nachgeprüft, doch gelang es nicht immer befriedigende Resultate zu erhalten.

Trotz wiederholter Versuche führte die Reduktion von Bariumsulfat mit Kohle niemals zu einem Leuchtstein von nur einigermassen gutem Leuchteffekte. Bei dem aus

Muschelkalk geglüht	10 g
Calciumoxyd	10 g
Seesalz calc. geglüht	2,5 g
Schwefel	6 g
Strontiumsulfid	1,7 g

hergestellten Präparat konnte man zwar ein schwaches orangerotes Leuchten erkennen, es erlosch jedoch schon in den ersten Sekunden nach der Magnesiumbelichtung wieder.

Die Becquerel'sche Vorschrift, nach der:

$CaCO_3$	40 g
S	6 g
Rb_2CO_3	0,5 g
Na_2CO_3	0,02 g

¾ Stunden lang erhitzt wurden, ließ nur das erwähnte Grün zur Geltung kommen, hinsichtlich der roten Farbe aber ergab sie ein negatives Resultat.

Auch auf Grund der Lenard'schen Tabellen wurden rötliche Luminophore zu erhalten gesucht, indem die dort erwähnten Bestandteile in folgender Weise verarbeitet wurden:

1. Silber-Strontiumsulfidmasse:

$SrCO_3$	40 g
S	6 g
Na_2SO_4	1 g
Li_2CO_3	2 g
$AgNO_3$	1 ccm
	(0,08 g $AgNO_3$: 100 aq)

2. Nickel-Calciumsulfidmasse:

CaO	40 g
S	6 g
Na_2SO_4	2 g
Li_2CO_3	2 g
$CaFl_2$	4 g
$NiK_2(SO_4)_2.6H_2O$	1 ccm
	(3g $NiK_2(SO_4)_2.6H_2O$: 100 aq).

Trotzdem in Anbetracht der erwähnten Empfindlichkeit dieser Steine beim Glühen sehr vorsichtig verfahren wurde und verschiedene Proben während einer viertel-, einer halben und einer ganzen Stunde teils mit einem schwachen Bunsenbrenner erhitzt, teils mit einer größeren Flamme und auch im Roeßler-Ofen geglüht wurden, so war doch in keinem Falle irgend eine Spur von Rot, sondern ein ausgesprochenes Gelbgrün und Blaugrün zu bemerken.

Auch gelang es nicht, mit Spuren von Platin, wie Waentig annimmt, eine rötliche Phosphoreszenz zu erzeugen, da Versuche mit geringen Mengen von Platinchloridchlorwasserstoffsäure eine derartige Lumineszenz nicht erkennen ließen.

Versuche mit Bariumphosphoren.

Zu den Versuchen, die im Anschluße hieran zur Erzielung roter Leuchtsteine unternommen wurden, dienten als Ausgangsmaterial Bariumverbindungen, da diese zur Hervorbringung von orangegelbem und roten Licht am geeignetsten schienen. Bariumoxyd jedoch ist, wie früher erwähnt wurde, zur Herstellung von Phosphoren ungeeignet. Auch der Einfluß des Wismuts zeigte sich für das orangegelbe Leuchten sehr nachteilig. Gute Präparate konnten daher nur bei Anwendung von Bariumkarbonat ohne Wismutzusatz erhalten werden.

Analog der nach Becquerels Angabe gelbgrün phosphoreszierenden Strontiumkarbonatmasse wurde aus

$BaCO_3$	40 g
S	6 g
Li_2CO_3	1 g

ein Luminophor hergestellt, welcher sich zwar als sehr hart erwies, aber eine ziemlich starke gelbe Phosphoreszenz zeigte.

Von dieser Zusammensetzung ausgehend, wurde ähnlich wie bei der grüngelben Strontiummasse durch geringe Zusätze die Farbe, Intensität und Dauer des ausgestrahlten Lichtes zu beeinflußen gesucht. Fügte man der Masse etwas Sidot'sche Blende bei, so zeigte sie zwar keine Aufhellung der Phosphoreszenz, aber selbst bei der Zugabe von nur 1 g

leuchtendem Zinksulfid eine auffallend starke Triboluminescenz.

Unter den verschiedenen Salzen erwies sich in den Bariummassen das Rubidiumnitrat von besonderer Wirkung, indem es die Lumineszenzfarbe nach Rot hin zu vertiefen imstande war. Es leuchtete

$BaCO_3$	40 g
S	6 g
Li_2CO_3	1 g
$RbNO_3$	2 ccm (0,5 : 100 aq)

nach der Belichtung mit Magnesium oder noch besser mit der Quecksilberlampe sehr schön und kräftig orangerot. In der Natur der Sache scheint es aber zu liegen, daß diese Farbe im Vergleich zu den violett, blau und gelbgrün leuchtenden Steinen viel schneller abklingt. Auffallenderweise vermochte ein größerer Zusatz von Rubidium, nämlich 4 ccm Rubidiumnitratlösung diesen Prozeß etwas zu verlangsamen. Sehr schön war an diesem Stein auch die Eigenschaft der Phototropie zu beobachten. Es trat nämlich an Stelle des wie von glühenden Kohlen ausgesandten roten Lichtes nach einiger Zeit ein länger dauerndes gelbes Nachleuchten ein. Dieses konnte auch durch Erhitzen nicht mehr in rotes Licht zurückverwandelt werden. Was die Konsistenz der Masse anbetrifft, so war zu bemerken, daß eine größere Menge von Rubidiumzusatz sie lockerer machte. Im Hinblick auf die guten Resultate mit Rubidiumzusatz wurde auch die schon erwähnte Angabe Becquerels, in der er ein Hundertstel Rubidiumkarbonat und ein Zweitausendstel Natriumkarbonat als Zusatz zu einer Calciumkarbonatmasse empfiehlt, für die Bariumkarbonatmasse zu verwerten gesucht, wobei man zu folgender Zusammensetzung gelangt:

$BaCO_3$	40 g
S	6 g
Li_2CO_3	1 g
Na_2CO_3	0,02 g
Rb_2CO_3	0,47 g

Diese Masse ergab ein vorzügliches Resultat, einen schönen, tief orangeroten Leuchtstein von krümeliger Be-

schaffenheit, der im Vergleiche zu allen bisher erhaltenen roten Phosphoren eine sehr lange Dauer der Lumineszenz zeigte.

Zum Schluße sei nochmals darauf hingewiesen, daß das Gelingen der Darstellung eines guten Leuchtsteines, auf das Genaueste abhängig ist von den verwendeten Substanzen, ihren Mengenverhältnissen und ihrer gegenseitigen Beeinflußung, daß aber auch, worauf Lenard und Klatt[1]) ebenfalls hindeuten, Unterschiede in der Glühtemperatur ein verschiedenes Verhalten bedingen können, sodaß nur nach den eingehendsten Versuchen ein endgültiges Urteil zu fällen ist.

---

4. Zusammenstellung der Resultate.

Im Anschluße an diesen Abschnitt über die Leuchtsteinkompositionen seien die besten Luminophore, die sich im Laufe der Arbeit ergeben haben, hier zusammengestellt.

1. Violett		2. Tiefblau	
CaO	40 g	CaO	20 g
S	12 g	$Ba(OH)_2$	20 g
K_2SO_4	1 g	S	6 g
Na_2SO_4	1 g	K_2SO_4	1 g
Li_2CO_3	2 g	Na_2SO_4	1 g
Stärke	2 g	Li_2CO_3	2 g
$Bi(NO_3)_3.5H_2O$	2 ccm (0,5 : 100 Alk.)	Stärke	2 g
Tl_2SO_4	2 ccm (0,5 : 100 Alk.)	$Bi(NO_3)_3 \cdot 5\ H_2O$	2 ccm (0,5 : 100. Alk.)
		$RbNO_3$	2 ccm (1 : 100 aq)

---

[1]) *Ann. Phys. 15. 653, 1904.*

3. Hellblau

CaO	20 g
$SrCO_3$	20 g
S	6 g
K_2SO_4	1 g
Na_2SO_4	1 g
Li_2CO_3	2 g
Stärke	2 g
$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	2 ccm (0,5 : 100 Alk.)
$RbNO_3$	2 ccm (1 : 100 aq)

4. Blaugrün

CaO	20 g
SrO	20 g
S	6 g
K_2SO_4	1 g
Na_2SO_4	1 g
Li_2CO_3	2 g
Stärke	2 g
$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	2 ccm (0,5 : 100 Alk.)
$RbNO_3$	2 ccm (1 : 100 aq)

5. Meergrün

CaO	10 g
$CaWO_4$	10 g
SrO	20 g
S	6 g
K_2SO_4	1 g
Na_2SO_4	1 g
Li_2CO_3	2 g
Stärke	2 g
$Bi(NO_3)_3.5H_2O$	2 ccm (0,5 : 100 Alk.)
$RbNO_3$	2 ccm (1 : 100 aq)

6. Hellgrün

$SrCO_3$	40 g
S	6 g
Li_2CO_3	1 g
AsS_3	1 g
$Th(NO_3)_4$	2 ccm (0,5 : 100 Alk.)

7. Gelbgrün

$SrCO_3$	20 g
$Sr(OH)_2$	20 g
S	6 g
Li_2CO_3	1 g
$Th(NO_3)_4$	2 ccm (0,5 : 100 Alk.)

8. Tieforangerot

$BaCO_3$	40 g
S	6 g
Li_2CO_3	1 g
Na_2CO_3	0,02 g
Rb_2CO_3	0,47 g

Alle Leuchtsteine entstanden durch ¾stündiges Glühen im Roeßler-Ofen.

IV.

Ergebnisse.

Die im Laufe der Arbeit erhaltenen Ergebnisse seien an dieser Stelle noch kurz zusammengestellt:

1. In gut leuchtenden Steinen kann der Gehalt an Schwefel zwischen 13 und 33 Prozent variieren.
2. Das Vorhandensein von Polysulfiden spricht meist für einen günstigen Leuchteffekt, doch beträgt die Menge des Polysulfidschwefels in der Masse nur ½ bis höchstens etwa 2½ Prozent.
3. Reine Monosulfidsteine weisen ein äußerst mangelhaftes Lumineszenzvermögen auf, sind aber selbst durch einen geringen Zusatz von Calciumoxyd wesentlich zu verbessern, sodaß das Calciumoxyd als Verdünnungsmittel von besonderer Wirksamkeit erscheint.
4. Die Sorte des verwendeten Kalkes ist für den Leuchteffekt von größter Bedeutung, da verschiedene physikalische Zustände desselben auch eine verschiedene Reaktionsgeschwindigkeit bedingen.
5. Als bestes Ausgangsmaterial zur Darstellung von Calciumphosphoren zeigte sich das Calciumoxyd, für Strontium- und Bariumsteine aber das Strontium- und Bariumkarbonat.
6. Von den Metallzusätzen erwies sich für die ersteren Wismut in Verbindung mit Thallium- oder Rubidiumsalzen am wirksamsten, während geringe Mengen von Thorsalzen die grüne Lumineszenz der Strontiumsteine erhöhten und ein Zusatz bis zu 1 Prozent Rubidiumkarbonat in den Bariummassen zur Erzielung orangeroter Phosphoreszenz geeignet war.
7. Hervorragend schöne Leuchteffekte, wie sie bis jetzt nicht erhalten werden konnten, sind durch Mischen der Calcium- und Strontiumerdalkalien zu erzielen. Diese Massen zeichnen sich besonders auch durch ein äußerst langsames Abklingen aus.

8. Es gelang weder aus Lithium- noch aus Magnesiumverbindungen Leuchtsteine herzustellen, obgleich die nahe Verwandtschaft der beiden Leichtmetalle zu den Erdalkalimetallen zu dieser Annahme zu berechtigen schien.
9. Als Schmelzmittel zeigten sich besonders geeignet Lithiumkarbonat, Natriumsulfat und Kaliumsulfat. Ersteres war in Mengen von circa 2 Prozent als einziger Zusatz zu Strontium- und Bariummassen von hervorragender Wirkung, letztere wurden in Verbindung mit Lithiumkarbonat oder -sulfat als gemischte Zusätze von circa 13 Prozent in Calciumsteinen mit Vorteil angewandt.
10. In Kalkluminophoren bewährte sich auch ein 4prozentiger Zusatz von Stärke gut, während größere Mengen die Phosphoreszenz fast völlig zu zerstören vermochten.
11. Die Glühdauer wirkt verändernd auf Farbe und Intensität der Phosphore ein. Besonders empfindlich sind die Strontium- und Bariumsteine sowie die gemischten Erdalkalimassen, wie z. B. die Calcium-Strontium-Präparate. Ein ¾stündiges Glühen im Roeßler-Ofen ist für alle Massen genügend.
12. Was die Lumineszenz anbetrifft, so gelang es durch Anwendung chemischer Agentien, Leuchteffekte von großer Intensität zu erzielen. Die Annahme einer Chemilumineszenz schien daher nahegelegt. Auch Tribolumineszenz konnte bei den Erdalkaliphosphoren beobachtet werden.
13. Zur Anregung der Photolumineszenz ist eine gewisse Zeitdauer der Bestrahlung nötig. Diese sogenannte photochemische Induktion wurde bei Leuchtmassen mit hohem Metallgehalt und einfacher Komposition kürzer befunden als bei niederem Metallgehalt und komplizierter Zusammensetzung. Dementsprechend fand auch das Abklingen der letzteren bedeutend langsamer statt als das der ersteren.
14. Um das Abklingen der Leuchtmassen zu verzögern, zeigte sich eine nachträgliche Behandlungsweise der

fertigen Produkte als wenig geeignet. Weder die Aufbewahrung derselben in verschiedenen Gasatmosphären, noch ein Zusatz von sogenannten optischen Sensibilatoren konnte ihren Leuchteffekt verlängern.

15. Von besonders ungünstigem Einfluß auf die Lumineszenz erwies sich die Druckwirkung, welche den Massen unter Veränderung ihrer ursprünglichen Körperfarbe einen mehr grauen Ton verlieh. Unter dem Einfluß des Lichtes aber trat eine rötliche Anlauffarbe auf, deren Entstehung wahrscheinlich auf den Gehalt der Massen an Sulfid- bezw. Polysulfid zurückzuführen ist, doch ließ sich etwaiger freier, durch die Belichtung abgeschiedener Schwefel nicht nachweisen.

Ueber Wismut.

1. Ueber die Empfindlichkeit der hauptsächlichsten Methoden zum Nachweis des Wismuts.

In der vorliegenden Arbeit über die Luminophore wurde festgestellt, daß das Wismut auf die Phosphoreszenz den hervorragendsten Einfluß ausübt. Die geringsten unwägbaren Spuren dieses Metalles geben sich sofort durch lebhafte Lumineszenz der Erdalkalisulfide zu erkennen und die Ansicht mancher Forscher scheint gerechtfertigt, daß Phosphoreszenzerscheinungen als empfindlichster Nachweis des Wismuts noch Bedeutung erhalten könnten.

Im Folgenden sind die wichtigsten Methoden, die gewöhnlich zum Nachweis des Wismuts verwendet werden, hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit zusammengestellt.

Im Anschluß hieran folgen eine neue Darstellungsweise des Wismuthydroxydes sowie einige Untersuchungen, welche die Nichtexistenz eines Wismutoxyduls und eines Wismutwasserstoffes bestätigen können.

Vergleicht man die für Wismutsalze charakteristischen Reaktionen, so erkennt man das verschiedene Verhalten der benützten Agentien. Während die einen momentan und auch in der Kälte schon wirken, ist bei anderen zur Beschleunigung der Umsetzung eine höhere Temperatur erforderlich. Die Schärfe der Methode wurde auf kolorimetrischem Wege geprüft und es ergab sich, wie anzunehmen war, daß die am promptesten wirkenden Reagentien auch die empfindlichsten sind.

Zu diesen Versuchen ging man von einer Wismutnitratmannitlösung aus, die 1 g Wismut (2,3 g Bi $(NO_3)_3$. 5 H_2O : 0,8 g Mannit) im Liter gelöst enthielt. 1 ccm dieser Lösung wurde nochmals auf 100 ccm verdünnt. Auf diese nur 0,001 prozentige Wismutlösung ließ man Schwefelwasserstoff und unterphosphorige Säure in wässeriger Lösung, Zinnchlorür und Formaldehyd in alkalischer Lösung einwirken, welche Reagentien in weißen Porzellanschalen aufgestellt und auf je 60 ccm verdünnt waren. Die Wismutlösung wurde mit der Pipette zugegeben, bis die erste Trübung eintrat. Schon

1 ccm derselben, also 0,00001 g Wismut erzeugte im Schwefelwasserstoffwasser eine schwachdunkle Färbung. Allmählich setzte sich auch ein deutlicher, brauner Rand von Wismutsulfid an der Schale ab. Zinnchlorür in alkalischer Lösung wirkte ebenfalls äußerst prompt mit 2 ccm Wismutlösung und zwar auch in der Kälte. Die geringe Trübung war jedoch nur so lange zu bemerken, als die Wismutteilchen noch fein suspendiert waren. Viel träger dagegen reagierten die unterphosphorische Säure und der Formaldehyd. Auch bei größeren Mengen Wismutlösung war eine sofortige Einwirkung nicht zu bemerken. Die Reduktion zu metallischem Wismut trat jedoch plötzlich ein, sowohl mit unterphosphoriger Säure wie mit Formaldehyd, wenn bis zur Siedehitze, also circa 95 Grad erhitzt wurde. Erstere Methode wurde von Muthmann und Mawrow[1]) auch zur quantitativen Bestimmung des Wismuts empfohlen und sie hat sich seither als sehr brauchbar erwiesen. Unterphosphorige Säure ergab in der Hitze mit 6 ccm Wismutlösung eine Dunkelfärbung, während Formaldehyd in alkalischer Lösung erst auf weit größere Mengen einwirkte. Deshalb wurde besser die konzentriertere 0,1prozentige Wismutlösung verwendet und hierbei gefunden, daß 1 ccm derselben nötig war, um die ersten Spuren des vom Formaldehyd abgeschiedenen Wismuts erscheinen zu lassen. Der genaue Nachweis wurde im letzten Falle etwas behindert durch eine auffallende Gelbfärbung der Lösung, die hauptsächlich beim Erkalten auftrat und, wie der Versuch zeigte, auf einer Wechselwirkung zwischen Formaldehyd und Mannit beruhte. Der Vergleich einiger Reaktionen in Bezug auf ihre Empfindlichkeit ergab demnach folgende Resultate:

H_2S in 60 ccm H_2O reagierte in der Kälte mit 0,00001 g Bi

$SnCl_2$ 2 ccm + 58 ccm KOH reagierte in der Kälte mit 0,00002 g Bi

H_3PO_2 2 ccm + 58 ccm H_2O reagierte in der Hitze mit 0,00006 g Bi

HCOH 2 ccm + 58 ccm KOH reagierte in der Hitze mit 0,001 g Bi

---

[1]) *Zeitschr. f. anorg. Chemie. 13, 209. 1896.*

2. Ueber die Darstellung des Wismuthydroxydes.

Um das normale Wismuthydroxyd Bi $(OH)_3$ darzustellen, geht man gewöhnlich vom normalen Wismutnitrat aus, löst es in der Wärme in möglichst wenig Salpetersäure und verdünnt mit Wasser, bis eben eine Trübung entsteht. Dann fällt man das Hydroxyd in der Kälte durch Alkali oder Ammoniak. Zweckmäßig verfährt man dabei, um die Bildung basischen Salzes zu vermeiden, so, daß man die Wismutlösung in die Kalilauge einfließen läßt. Trotz mehrfacher Versuche gelang es indessen nicht, auf diese Weise ein salpetersäurefreies Präparat zu erhalten. Es wurde daraufhin auch Kahlbaum'sches Wismuthydroxyd untersucht, doch konnte Salpetersäure darin ebenfalls deutlich nachgewiesen werden. Abegg[1]) und Kraut-Gmelin[2]) bemerken, daß das Hydroxyd auf diese Weise, sei es nun aus Nitrat oder Chlorid dargestellt, immer wechselnde Mengen basischen Salzes enthält.

Im Jahre 1900 ist es jedoch Tibault[3]) gelungen, auf anderem Wege ein reines Präparat darzustellen. Er gibt folgende Vorschrift an:

20 g Wismutnitrat werden in 30 g Glycerin von 30 Bé und 100 ccm aq. dest. gelöst, diese Lösung in überschüssige Kalilauge eingetragen und dann Schwefelsäure bis zur schwachalkalischen Reaktion zugesetzt. Der Niederschlag ist gelatinös. Es wird dekantiert und solange mit Wasser neu aufgefüllt, bis die Waschwasser nur noch Spuren von Rückständen zeigen.

Diese Vorschrift wurde nachgeprüft. Da die Anwendung überschüssiger Kalilauge gefordert wird, sich über die Menge und Konzentration derselben aber keine näheren Angaben vorfinden, wurden Versuche mit verschiedenen Mengen Kali angestellt. Nach der Formel

$$Bi(NO_3)_3.5H_2O + 3KOH = Bi(OH)_3 + 3KNO_3 + 5H_2O$$

bedürfen 20 g Wismutnitrat, 6,95 g Aetzkali zur Neutrali-

---

[1]) *Abegg, III, 3. pag. 657.*

[2]) *Kraut-Gmelin, III, 2. pag. 956.*

[3]) *Tibault, Pharm. Chim. 559. 1900. C.B. I. 165, 1901.*

sation. Das käufliche Wismutnitrat ist jedoch immer etwas in Zersetzung begriffen und enthält freie Salpetersäure. Auch in dem vorliegenden Falle konnte es erst durch 8 g Aetzkali neutralisiert werden. Mit dieser Menge wurde nun zunächst der Versuch ausgeführt, doch zeigte sich, daß 8 g Aetzkali nicht imstande waren, die Bildung basischer Salze zu verhindern; das gefällte Wismuthydroxyd gab in einer intensiven Braunfärbung noch deutlich die Reaktion auf Salpetersäure. Auch mit 10 und 11 g Aetzkali hergestellte Präparate waren nicht ganz frei davon. Die Reindarstellung bereitet demnach Schwierigkeiten, doch ist sie immerhin bei Anwendung eines sehr großen Ueberschusses z. B. von 22 g Aetzkali gelungen.

Um aber auf eine einfachere und sichere Weise reines Wismuthydroxyd zu erhalten, lag der Gedanke nahe, die schon oft mit Vorteil verwendete, zuerst von Vanino und Hauser[1]) dargestellte Wismutnitratmannitlösung zu diesem Zwecke zu benützen. Eine Wismutnitratmannitlösung, die 20 g Wismutnitrat mit 7,5 g Mannit in 100 ccm Wasser gelöst enthielt, wurde daher in einem großen Ueberschuß eiskalter Kalilauge von 22 g Aetzkali in 100 ccm Wasser eingetragen und dann vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwachalkalischen Reaktion versetzt. Das gefällte Hydroxyd wurde hierauf an der Pumpe scharf abgesaugt und bis zur neutralen Reaktion mit kaltem Wasser ausgewaschen. Es erwies sich frei von Salpetersäure. Auch 11 g Aetzkali haben noch genügt, um ein reines Präparat zu erhalten. Bei Anwendung von 8 g Aetzkali konnte diese Menge, obwohl sie zur Neutralisation hinreichte, auch in diesem Falle die Bildung basischen Salzes nicht mehr vollständig verhindern, was sich durch die Reaktion auf Salpetersäure in einer schwachen Rosafärbung erkennbar machte.

Bei einer Zusammenstellung der erhaltenen Resultate ergab sich demnach

20 g Wismutnitrat zeigten bei der Reaktion auf Salpetersäure mit $FeSO_4$ und kz. H_2SO_4 nach der Fällung mit

---

[1]) *Zeitschr. f. anorg. Chemie, 28. 210.*

	in Glycerin:	in Mannit:
8 g Aetzkali	deutliche Braunfärbung	schwache Rosafärbung
11 g „	amethystrote Färbung	keine Färbung
22 g „	keine Färbung.	keine Färbung.

Nach diesen mit dem gleichen Resultat öfter wiederholten Untersuchungen scheint diese neue Methode mit Hilfe von Mannit Wismuthydroxyd darzustellen auch bei Anwendung von weniger überschüssigem Aetzkali größtmöglichste Reinheit des Präparates zu bedingen und zugleich vor der Glycerinlösung den Vorzug einer leichteren und angenehmeren Handhabung zu besitzen.

3. Notiz zur Darstellung des Wismutoxyduls.

Ueber das Wismutoxydul findet man in der Literatur sehr verschiedene Ansichten verbreitet. Während eine Reihe von Forschern wie Schneider,[1]) Herz und Guttmann,[2]) Tanatar[3]) in neuerer Zeit noch für die Existenz eines Wismutsuboxydes eingetreten sind und verschiedene Methoden zu seiner Darstellung angegeben haben, erfuhren sie durch Heintz,[4]) Hartl,[5]) sowie Vanino und Treubert[6]) eine Widerlegung. Letztere Forscher behaupten, nach eingehender Prüfung der angegebenen Vorschriften, daß nach diesen sämtlichen Methoden kein Wismutoxydul sondern ein Gemenge von Wismut und Wismutoxyd entsteht.

In den Kreis dieser Betrachtungen wurde bis jetzt eine von Ad. Joworososki[7]) veröffentlichte Mitteilung über das Wismutoxydul noch nicht mit einbezogen und sie sei deshalb hier kurz erwähnt. Joworososki bereitet das Wismutoxydul durch Erwärmen einer Lösung von 3 g Ferrosulfat, 4 g Seignettesalz, 5 g Natriumhydrat und 40 g Wasser mit 1 g

---

[1]) *Pogg. Ann. 88, 89—91, 1895.*
[2]) *Zeitschr. f. an. Chem. 53, 63, 1907.*
[3]) *Zeitschr. f. an. Chem. 437, 27.*
[4]) *Pogg. Ann. 63, 55, 1844.*
[5]) *Diss. 1906.*
[6]) *Ber. 31, 1113 und 2267. Diss. 1909.*
[7]) *Pharm. Zeitschr. f. Rußl. Nr. 22, 1896.*

Wismutsubnitrat. Nach dem Auswaschen mit Wasser hinterbleibt auf dem Filter nach seiner Angabe das Wismutoxydul als schwarzbräunliches Pulver. Diesem will der genannte Chemiker außerdem eine sonderbare Anwendung verschaffen. Um nämlich Fluß- oder Brunnenwasser zu reinigen, setzt er demselben soviel gesättigtes Bromwasser zu, daß es nach einer halben Stunde noch Bromgeruch aufweist. Beim Behandeln des bromhaltigen Wassers mit basischem Wismutsulfit soll dann die nach der Formel

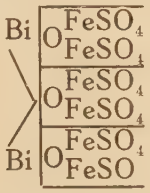
$$(BiO)_2\ SO_3 + Br + H_2O = (BiO)_2\ SO_4 + 2\ HBr$$

entstehende Bromwasserstoffsäure durch Wismutoxydul in folgender Weise beseitigt werden:

$$4\ HBr + 6BiO = 4BiOBr + 2H_2O + Bi_2.$$

Wie man zugeben wird, ist die Reinigung des Wassers unter Verwendung von Brom- und Wismutsalzen in mehrfacher Hinsicht durchaus zu verwerfen und auf die genannte Art und Weise erscheint sie geradezu unmöglich, da das von Joworososki zu diesem Zwecke benutzte Wismutoxydul trotz sorgfältiger Versuche nicht erhalten werden konnte. Es wurden 4 g Seignettesalz mit 1 g Wismutsubnitrat gemischt und 5 g Natriumhydrat in 40 g Wasser hinzugegeben, wodurch eine klare Lösung entstand. Zu dieser fügte man unter Erwärmen eine Lösung von 3 g Ferrosulfat. Der sich bildende schwarzbraune Niederschlag wurde sofort an der Pumpe scharf abgesaugt und einen ganzen Tag lang mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat schließlich eisenfrei war. Aus dem Niederschlag jedoch war das Eisen noch keineswegs entfernt. Daher wurde er dreimal mit je 150 ccm Wasser aufgenommen und wieder abfiltriert; aber das Eisen blieb im Niederschlag. Auch durch ein dreimaliges Auskochen des Niederschlages mit 150 ccm Wasser konnte das Eisen nicht entfernt werden. Nur schied sich hierbei das rotbraune Ferrihydroxyd in dem Becherglase etwas besser von dem schwereren schwarzen Wismutpulver, sodaß es durch Dekantieren teilweise entfernt werden konnte. Doch zeigten auch fortgesetzte Versuche immer wieder ein stark durch Eisen verunreinigtes Präparat und man muß daher annehmen, daß Joworososki sicher kein reines Wismutoxydul vor sich hatte.

Auch molekulare Mengen von Wismutoxyd und Ferrosulfat wurden nach folgendem Formelbild



zur Reaktion zu bringen gesucht.

Es wurden 0,46 g Bi_2O_3 in möglichst wenig Salpetersäure gelöst, 6 g Aetznatron in 40 g Wasser und 2,3 g Seignettesalz zugegeben, daß eine klare Lösung entstand und mit einer Lösung von 1,67 g $Fe\,SO_4 . 7H_2O$ ein schwarzbrauner Niederschlag gefällt. Dieser wurde sofort an der Pumpe scharf abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen. Mit der Zeit erhielt man wieder ein eisenfreies Filtrat, aus dem Niederschlage war aber auch bei diesem Versuche das Eisen weder durch Aufschlemmen in kaltem und heißem Wasser noch auch durch Auskochen mit Ammonkarbonat zum Verschwinden zu bringen.

Unter diesen Umständen erschien es, da mehrfache Versuche auch mit geringeren Mengen das gleiche Resultat ergaben, aussichtslos, ein reines Präparat zu erhalten, und so hat auch Joworososki, wie ohne Zweifel angenommen werden muß, niemals ein einheitliches chemisches Individuum in der Hand gehabt, sondern ein Gemisch, in welchem die einwandfreie Charakterisierung eines Körpers nicht möglich ist.

4. Versuche zur Darstellung von Wismutwasserstoff.

a. Historischer und theoretischer Teil.

Eine dem Arsen- und Antimonwasserstoff entsprechende Wasserstoffverbindung des Wismuts darzustellen ist schon einige Male versucht worden. So teilt Meurer[1]) mit, daß man eine gasförmige Verbindung von Wismut mit Wasserstoff erhalte, wenn man aus Zink, Wasser und Salzsäure

[1]) *Meurer, Arch. Pharm. II, Reihe, Bd. 36, pag. 33, 1843.*

oder Schwefelsäure Wasserstoff entwickle und alsdann Wismuttrichlorid hinzufüge. Er bemerkt, das Wasserstoffgas löse nur wenig Wismut auf und die Verbindung beider entstehe nur bei energischer Wasserzersetzung; unter dieser Bedingung setze dann die Flamme des entweichenden Gases auf Porzellan Flecken ab, welche den Arsenflecken nicht gleich sind.

Dr. J. Schlossberger und Dr. R. Fresenius[2]) treten dieser Ansicht entgegen. Sie wiederholten den Meurer'schen Versuch, sicherten sich aber gegen mechanisch mitgerissene Wismutteilchen durch Vorschalten zweier mit destilliertem Wasser gefüllter Waschflaschen und einer 4 Fuß langen Röhre, die zur Hälfte mit trockener, zur Hälfte mit feuchter Baumwolle gefüllt war. Unter diesen Bedingungen erhielten sie sowohl bei schwacher wie höchst energischer Gasentwickelung keine Flecken, auch konnten sie in den sorgfältig untersuchten Waschwassern keine Spur von Wismut finden. Auch auf einem anderen Wege versuchten sie noch Wismut und naszierenden Wasserstoff zu Reaktion zu bringen. Sie bereiteten eine Legierung von Natrium, Quecksilber und Wismut und trugen dieselbe in Wasser ein. Das angewandte Wismut war käufliches. Es entwickelte sich ein mit bläulich-grüner Flamme brennendes Gas, welches auf Porzellan deutliche Flecken absetzte. Diese erwiesen sich bei näherer Prüfung als reine Antimonflecken. Ganz dieselben erhielten sie durch Auflösen desselben käuflichen Wismuts in Königswasser und Einbringen dieser Lösung in einen gewöhnlichen Marsh'schen Apparat. Bei der Menge der Flecken gestaltete sich der Antimonnachweis unzweifelhaft sicher. Schlossberger und Fresenius hatten ein durch Antimon verunreinigtes Wismutpräparat vor sich und glaubten daher voraussetzen zu können, daß auch Meurer, der die Flecke nur deswegen für Wismut gehalten, weil er nachgewiesen hatte, daß sie nicht aus Arsen bestanden, mit einem antimonhaltigen Wismutpräparat seine Versuche angestellt haben müsse.

---

[2]) *Schlossberger u. Fresenius, Ann. chem. pharm. Bd. 60, pag. 413, 1844.*

Die angeführten Methoden scheinen nicht vollkommen geeignet zu sein, über die Existenz eines Wismutwasserstoffs zu entscheiden. Auf Grund theoretischer Betrachtungen muß man annehmen, daß der Wismutwasserstoff, falls er sich bildet, leicht zersetzlich ist. In einer stark sauren Lösung wie beim Meurer'schen Versuch könnte er daher kaum bestehen. Noch mehr aber dürfte die Anwesenheit von Alkali in der von Schlossberger und Fresenius aus Natrium, Quecksilber und Wismut hergestellten Legierung sein Zustandekommen verhindern, da man einem Wismuthydrür offenbar saure Eigenschaften zuschreiben muß, die bekanntlich schon der Antimonwasserstoff besitzt.

Außer den erwähnten Arbeiten ist in der Literatur nur noch eine kurze Notiz aus dem Jahre 1815 verzeichnet, wonach Ruhland[1]) ein Hydrür erhalten haben will. Er beobachtete nämlich auf Wismut, welches er als Kathode einer galvanischen Säule verwendete, zuweilen einen schwarzen Beschlag, welcher sich indessen, wie er selbst zugibt, von Arsen nur durch seine dendritische Form unterschied, sodaß seinen Mitteilungen schon damals Zweifel entgegengebracht wurden.

Es scheinen daher noch niemals systematisch eingehendere Untersuchungen auf diesem Gebiete gemacht worden zu sein.

Da trotzdem der Wismutwasserstoff in einigen Handbüchern[2]) Aufnahme gefunden hat, so ist in der vorliegenden Arbeit versucht worden, seine Existenzfähigkeit zu ermitteln, indem bei den verschiedenen Versuchsanordnungen unter Beobachtung aller Kautelen diejenigen Bedingungen geschaffen werden sollten, die für die Bildung des Wismutwasserstoffes als die günstigsten erschienen.

Entsprechend dem Doppelcharakter des Wismuts, welches teils metalloider, teils metallischer Natur ist, mußte man ein Hydrür erwarten, das gasförmig oder fest sein konnte. Als letztes Glied der fünften Gruppe des periodischen

---

[1]) *Ruhland, Journ. f. Phys. u. Chem. von Dr. Schweiger, 15, pag. 417, 1815.*

[2]) *Gmelin-Friedheim, III./II. p. 950.*

Systems steht das Wismut an der Grenze der Metalloide, die alle flüchtige Hydrüre von der Formel RH_3 besitzen. Da der Zerfall des Ammoniaks in seine Elemente bei normalem Druck erst bei 1100 Grad beginnt, der des Antimonwasserstoffs aber schon bei ca. 150 Grad, muß man für einen Wismutwasserstoff noch niedrigere Temperaturen erwarten. Erfährt doch auch in anderen metalloiden Reihen die Zersetzlichkeit der Wasserstoffverbindungen mit steigendem Atomgewicht eine rapide Beschleunigung, so z. B. die Hallogenwasserstoffsäuren, von denen das Salzsäuregas bei 1500 Grad erst eine teilweise, die Jodwasserstoffsäure aber bei 180 Grad schon eine vollständige Zersetzung erleidet. Die Dissoziation des Wassers, eines flüßigen Hydrürs, beginnt bei 1000 Grad, das ihm analoge Hydrür des Schwefels wird schon durch einen glühenden Platindraht zerlegt. Die vierte Gruppe zeigt schließlich noch zwei Wasserstoffverbindungen von äußerst schnell abnehmender Beständigkeit, das sich erst im elektrischen Lichtbogen zersetzende Methan und das meist selbst entzündliche, bei gelindem Erwärmen zerfallende Siliciumhydrür.

Da anderseits die sich analogen Elemente der 5., 6. und 7. Gruppe Sb, Te und J hinsichtlich ihrer hohen Atomgewichte noch verhältnismäßig beständige Wasserstoffverbindungen aufweisen, kann man schätzungsweise vielleicht annehmen, daß ein metalloider Wismutwasserstoff bis zu höchstens 70 Grad etwa beständig sein könnte. In Anbetracht seiner metallischen Natur, welche sich in seinen physikalischen Eigenschaften und der Basizität seines Oxydes kundgibt, könnte das Wismut aber auch eine feste Wasserstoffverbindung bilden. Moissan[1]) und Gautier,[2]) sowie Guntz[3]) haben sich besonders um die Auffindung fester Hydrüre verdient gemacht und ihnen ist hauptsächlich die Kenntnis der Alkali- und Erdalkalihydrüre zu verdanken. Während erstere sich schon an der Luft entzünden, im Vakuum

---

[1]) *Moissan, Compt. rend. 127, 29, 1898. Compt. rend. 134, 18, 1902. Compt. rend. 134, 71, 1902.*

[2]) *Gautier, Compt. rend. 133, 1209, 1902. Compt. rend. 134, 100, 1902.*

[3]) *Guntz, Compt. rend. 132, 963, 1901.*

aber erst bei circa 200 Grad dissoziieren, sind letztere gegen Temperaturunterschiede sehr beständige Körper. Unter den Schwermetallen ist der Kupferwasserstoff das einzige sicher festgestellte Hydrür. Mit diesem von Wurtz[1]) aufgefundenen Körper müßte daher auch ein metallischer Wismutwasserstoff am ehesten Aehnlichkeit haben und wie jener beim trockenen Erhitzen bei 65 Grad in seine Elemente zerfällt, so dürfte der Wismutwasserstoff, falls er fest ist, diese Temperatur wohl kaum mehr erreichen.

Von solchen Ueberlegungen ausgehend wurde nun bei möglichst niedrigen Temperaturen zu arbeiten versucht.

Die Elemente selbst ohne weiteres zur Reaktion zu bringen, gelingt nur in wenigen bestimmten Fällen. Schon bei der Herstellung des Arsen- und Antimonwasserstoffes ist die direkte Synthese nicht mehr möglich. Daher wurde versucht Wasserstoff über eine schmelzende Wismutlegierung zu leiten, da diese infolge ihres niedrigen Schmelzpunktes geeignet schien und das in der Legierung fein verteilte Wismut dem darüber streichenden Wasserstoff eine große Angriffsfläche bieten konnte. Mehrere Legierungen, deren Schmelzpunkte zwischen 93 und 62 Grad liegen, wurden angewandt, doch konnte weder die Bildung eines festen noch eines flüßigen Hydrürs nachgewiesen werden.

Um die Reaktion wirksamer zu gestalten, sollte naszenter Wasserstoff auf Wismutverbindungen einwirken und zwar in neutraler oder schwach saurer Lösung. Die verschiedensten Metalle und Metallsalze wurden daher zur Wasserstoffentwicklung benützt und verschiedene Wismutsalze bezw. Legierungen in Anwendung gebracht, aber ohne Erfolg. Die zur Aufnahme des flüchtigen Hydrürs dienende Schwefelwasserstoffvorlage ergab bei sorgfältiger Ausführung des Versuches niemals eine Trübung.

Hierauf folgte ein Versuch, eine Wasserstoffverbindung mit Wismut- und Wismutsalzen in Reaktion zu bringen. Der Calciumwasserstoff versprach günstige Resultate, da er schon durch Wasser zersetzt wird, doch fand unter erheb-

[1]) *Wurtz, Compt. rend. 18, 702, 1844.*

licher Temperaturerhöhung nur eine lebhafte Wasserstoffentwicklung ohne jegliche Trübung der Schwefelwasserstoffvorlage statt.

Da die Unmöglichkeit der Darstellung des Wismuthydrürs nach einer der beim Arsen- und Antimonwasserstoff üblichen Methoden nach dem vorletzten Versuche zur Genüge erkannt war, lag der Gedanke nahe, ob das Wismut sich nicht etwa auf dieselbe Art und Weise wie das Kupfer, dem es in seiner Metallnatur gleicht, bis zum Hydrür reduzieren lasse. Während sich aber aus einer verdünnten reinen Kupfersulfatlösung mittels unterphosphoriger Säure ohne Schwierigkeit Kupferwasserstoff als braunes, leicht zersetzliches Pulver abschied, konnte man bei Anwendung einer wässrigen Wismutsulfatlösung nur metallisches Wismut erhalten. Auch eine Trübung in der Vorlage war nicht zu bemerken. Eine Mischung von Kupfersulfat- und Wismutsulfatlösung schien die Hydridbildung überhaupt zu verhindern. Der dargestellte Kupferwasserstoff diente analog dem Calciumwasserstoff zu einem weiteren Versuche. Das trockene Hydrür wurde mit einem Gemisch aus Wismut und Wismutoxyd vermengt und teils durch schwach salzsaure Lösung, teils durch erwärmtes Wasser zur Zersetzung gebracht. Obwohl hiebei auch kein alkalisch wirkendes Reaktionsprodukt wie beim Calciumwasserstoff entstand und die Temperatur 40 Grad nicht überschritt, entwickelte sich trotzdem nur reiner Wasserstoff und die Vorlage blieb klar.

In den bisher besprochenen Fällen war weder der molekulare noch der in statu nascendi atomistische Wasserstoff imstande, eine Verbindung mit Wismut herbeizuführen. Es schien jedoch nicht unmöglich, daß dieses gelingen konnte, wenn das Wismut in einer Wasserstoffatmosphäre mit atomistischem Wasserstoff in Berührung käme. Wurde das Wismut daher mit Wasserstoff adsorbierenden Metallen, wie z. B. fein verteiltem aus Platinsalmiak hergestellten Platin vermischt und im Wasserstoffstrom gelinde erhitzt, so mußte Wasserstoff in atomistischer Form frei werden; er verband sich jedoch nicht mit dem Wismut. Anwendung fand auch käuflicher Nickelasbest und frisch reduziertes Nickelpulver, dessen große Wasserstoff-adsorbierende Kraft von Mayer und

Altmayer[1]) unlängst hervorgehoben wurde. Als Vorlage wurde bei den verschiedentlichen Versuchen teils wässrige Silbernitratlösung, teils Schwefelwasserstoffwasser benutzt.

Es war nämlich zu erwarten, daß, falls sich ein Wismutwasserstoff bilde, er eine Verbindung mit dem Silber analog dem Antimonsilber eingehen werde, die schwarz gefärbt sei. Obwohl in beiden Vorlagen hin und wieder eine geringe Braunfärbung eintrat, mußte eine sorgfältige Prüfung doch konstatieren, daß diese einerseits nur von reduziertem Silberoxyd, andererseits von durch Wasserdämpfe mitgerissenem metallischen Wismut herrührte. Auch ließ eine andere Versuchsordnung niemals eine Färbung erkennen.

Ein Versuch mit dem bis zum 900fachen seines Volumens Wasserstoff aufnehmenden Palladium sollte nicht unterbleiben. Als Kathode eines galvanischen Elementes benutzt, verwandelte es sich leicht und schnell in den ihm äußerlich gleichenden Palladiumwasserstoff. Dieser wurde mit einer verdünnten schwefelsauren Wismutlösung in Verbindung gebracht und zur Beschleunigung der Reaktion ein Platinblech in das Kölbchen gelegt und allmählich erwärmt. Da sich außer einer langsamen Gasentwicklung weder im Kölbchen noch in der Vorlage eine Veränderung zeigte, und der Wasserstoff nach Gmelin-Kraut auch erst bei 100 Grad Celsius leicht entweicht, schien dieser Versuch wenig geeignet.

Günstige Resultate dagegen waren von folgendem Versuche zu erwarten, der ein Arbeiten mit Palladiumwasserstoff bei beliebigen Temperaturen gestattete. Es sollte nämlich das als Kathode geladene Palladiumblech als Anode umgeschaltet auf diese Weise bei gewöhnlichen und tiefen Temperaturen sich seines Wasserstoffs entledigen. Dieser mußte dann bei Anwendung einer schwefelsauren Wismutlösung als Elektrolyten auf seiner Wanderung zur Kathode mit dem sich dort ebenfalls abscheidenden Wismut zusammentreffen und so lag die Möglichkeit einer Reaktion nahe. Sofort begann auch ein dicker, schwammiger, schwarzer Niederschlag sich an der Kathode zu bilden, das Schwefelwasserstoffwasser

---

[1]) *Mayer und Altmayer, Ber. 41, II, pag. 3042, 1908.*

aber blieb unter dem Einfluß einer gleichmäßigen Wasserstoffentwicklung vollkommen ungetrübt. Es konnte daher nur noch der Niederschlag auf Wismutwasserstoff untersucht werden. Dieser erwies sich jedoch, da selbst okkludierter Wasserstoff kaum festgestellt werden konnte, als metallisches Wismut. Derselbe Versuch wurde auch bei 0 Grad und —10 Grad Celsius ausgeführt, aber mit dem nämlichen Resultate.

Bemerkenswert ist, daß es auch nicht glückte, mit Palladiumwasserstoff auf diese Weise das schon bekannte Cuprohydrid darzustellen, obwohl derselbe nach Favre[1]) aktiven Wasserstoff entbindet.

Auch unter Benützung einer Wismutkathode wurde ein weiterer Versuch gemacht, der sich jedoch von dem Ruhland'schen dadurch unterschied, daß die Kathode nicht in angesäuertes Wasser sondern in eine Wismutsulfatlösung tauchte und außerdem von der oxydierenden Wirkung der Anodenflüßigkeit durch eine Tonzelle vollkommen bewahrt war. Trotzdem schied sich nur metallisches Wismut ab und das nach Schließen der Zelle aufgefangene Gas war reiner Wasserstoff.

Die Untersuchungen sollten nicht zum Abschlusse gebracht werden ohne vollkommen neutrale Reduktionsmittel unter den günstigsten Voraussetzungen verwendet zu haben. Derartige ausgezeichnete Reduktionsmittel besitzt man in den aktivierten Metallen. Diese entstehen nach H. Wislicenus[2]) durch innigste molekulare Berührung zweier Metalle und bilden das Mittelglied zwischen den chemisch indifferenten Legierungen und den galvanischen Elementen. Als geeignetstes Metall kam vor allem das Aluminium in Betracht, welches durch Quecksilberchlorid aktiviert wurde. Dieses aktivierte Aluminium oder sogenannte Aluminiumamalgam Al (Hg) ist für sich, wie auch in seinen Reaktionsprodukten vollkommen neutral. Unter guter Kühlung wurde es mit wässriger, zuvor neutralisierter Wismut-Mannitlösung ver-

---

[1]) *Favre, Compt. rend. 78, pag. 1257.*

[2]) *Wislicenus, Journ. f. prakt. Chem. 54, 18, 1896.*

setzt, doch in der Vorlage zeigte sich auch hiebei keine Trübung.

Nach diesen Erfahrungen war schließlich noch in Erwägung zu ziehen, daß schon das Wasser zersetzend auf den Wismutwasserstoff einwirken könne. Deshalb erschien noch ein Versuch wünschenswert, bei dem unter Ausschaltung von Wasser wirksamer Wasserstoff bei tiefer Temperatur mit einer neutralen Wismutverbindung zur Reaktion gebracht werden konnte. Diese Bedingungen waren ebenfalls mit Hilfe des aktivierten Aluminiums am besten zu erfüllen, denn dieses gelangt nach Wislicenus sowohl in trokkenem Zustande als auch in einer absolut alkoholischen und ätherischen Lösung zur Wirksamkeit. Wider Erwarten lieferten auch diese Versuche ein negatives Resultat, obgleich das aktivierte Aluminium allen Anforderungen zu genügen schien, die man an einem Reduktionsmittel zur Erzielung des Wismutwasserstoffes stellen mußte.

Es ist daher nach keiner der besprochenen Methoden gelungen, einen Wismutwasserstoff herzustellen, trotzdem das Wismut, einer unpaaren Reihe im periodischen System angehörend, mit Grund ein Hydrür vermuten läßt. Bekannt sind dagegen einige Alkylverbindungen des Wismutwasserstoffes, sowie, abgesehen von den Metalllegierungen, seine Verbindungen mit den Alkalien und Erdalkalien. Diese leicht entzündlichen, äußerst reaktionsfähigen Körper sind von Caron näher untersucht worden, ohne daß er aber jemals die Bildung von Wismutwasserstoff analog den aus Bariumarsenid und -Antimonid erhaltenen Hydrüren verzeichnen konnte.

b) Experimenteller Teil.

I.

Um das Wismuthydrür durch Ueberleiten von Wasserstoff über schmelzende Legierungen zu erhalten, wurden zu-

---

[1]) *Caron, Compt. rend. 48, 440, 1895.*

nächst einige Legierungen von möglichst niedrigem Schmelzpunkte hergestellt:

Newton's Metall. Smp. 93°		Roses Metall Smp. 79°		Lipowitz's Metall Smp. 62°	
Sn	3 g	Sn	3 g	Sn	4 g
Pb	5 g	Pb	8 g	Pb	16 g
Bi	8 g	Bi	8 g	Cd	3 g
				Bi	31 g

Die Legierungen wurden in kleinen Stücken in einer schwer schmelzbaren Röhre im Schiffchen gerade zum Schmelzen gebracht, während Wasserstoff darüberstrich, der aus Zink- und Salzsäure im Kipp'schen Apparat entwickelt und durch Permanganatlösung, Silbernitratlösung und Natronlauge gereinigt und schließlich durch concentrierte Schwefelsäure und Chlorocalcium getrocknet worden war. Es entstand weder im vorgelegten Schwefelwasserstoffwasser eine Trübung noch fand im Schiffchen eine Zersetzung statt, wie man durch nachträgliche Behandlung des Inhaltes mit warmem Wasser von 30 Grad Celsius konstatieren konnte.

II.

Zur Entwicklung von naszentem Wasserstoff fanden verschiedene Metalle, nämlich Magnesium, Aluminium, Zink, Eisen, Kadmium, Blei Anwendung. Diese Substanzen wurden im Erlenmeyer-Kölbchen mit verschiedenen Wismutverbindungen gemengt, so z. B. mit Wismut-Mannitlösung, mit Wismutoxyd und -Hydroxyd oder mit dem Wismutwismutoxyd-Gemisch, das sich aus dem gefällten Metallpulver durch Stehen an der Luft gebildet hatte. Auch bot eine Wismutmagnesiumlegierung, die man durch Zusammenschmelzen aequivalenter Mengen von Wismutpulver und Magnesiumfeile erhielt, ebenso wie eine Wismutzinklegierung zu mehreren Versuchen Anlaß. Aus dem Tropftrichter wurde meist eine schwach saure Flüßigkeit zugetropft, die Wismutoxyd in Salzsäure gelöst enthielt und so viel Wasser, daß die Lösung noch klar blieb. Eine äußerst prompte Reaktion stellte sich besonders bei Anwendung von Magnesiumfeile ein, doch war niemals, solange es verhindert werden konnte,

daß Wismutteilchen mitgerissen wurden, eine Bräunung in der Vorlage zu bemerken.

III.

In ein Erlenmeyer-Kölbchen wurde fein gepulverter Calciumwasserstoff eingebracht, der mit Wismut, Wismutoxyd und Wismuthydroxyd nacheinander vermischt wurde. Beim Zutropfen von reinem oder etwas Wismutchlorid-haltigem Wasser entwickelte sich lebhaft Wasserstoff; dabei stieg die Temperatur so rapid, daß schon deswegen der Versuch als aussichtslos erschien.

IV.

Es wurde auch versucht, analog dem Kupferwasserstoff Wismutwasserstoff darzustellen. Der Kupferwasserstoff bildet sich ohne Schwierigkeit, wenn man in verdünnte Kupfersulfatlösung in der Kälte unterphosphorige Säure eintropft. Da die Reaktion langsam vor sich geht, wurde sie schließlich durch vorsichtiges Erwärmen auf ca. 30 Grad Celsius beendet. Der sich allmählich absetzende rotbraune Niederschlag wurde filtriert, gewaschen und getrocknet. Er zeigte die Reaktionen des Kupferwasserstoffes: trocken erhitzt verpuffte er; in Wasser aufgeschwemmt lieferte er schon bei 40 Grad Celsius lebhaft Gas und in Cyankalium löste er sich unter stürmischer Wasserstoffentwicklung. Wurde auf dieselbe Weise Wismutsulfatlösung und unterphosphorige Säure zusammengebracht, so bildete sich erst bei ca. 70 Grad ein Niederschlag. Dieser zeigte keine der oben erwähnten Reaktionen. Da die Untersuchung sofort unternommen wurde, ist auch eine vorübergehende Bildung von Wismutwasserstoff bei dieser zur quantitativen Bestimmung des Wismuts mit Vorteil benutzten Methode so gut wie ausgeschlossen. Auch ein Niederschlag, der sich vollständig in der Kälte nach monatelangem Stehen aus einer Lösung abgesetzt hatte, die aus 0,2 g $Bi(NO_3)_3 . 5H_2O$, 1000 ccm H_2O und 20 ccm H_3PO_2 bestand, erwies sich als metallisches Wismut und war frei von Wasserstoff.

V.

Um das zur Wasserstoffadsorption dienende Platin in feiner Verteilung zu erhalten, wurde durch Fällung von Platinchloridchlorwasserstoffsäure mit Ammoniak Platinsalmiak bereitet. Dieses wurde für sich geglüht, bis keine Salmiaknebel mehr entwichen. Das zurückbleibende Platin wurde darauf im Schiffchen mit Wismutoxyd gut gemischt und eine Stunde lang im Wasserstoffstrom sehr gelinde erhitzt. In der Silbernitratvorlage trat zuweilen eine geringe Braunfärbung ein, die sich jedoch als von Silberoxyd herrührend erwies, da die braunen Teilchen an der Wand des Gefäßes, nachdem sie in konzentrierter Salpetersäure gelöst und in viel Wasser einfiltriert waren, kein Metahydrat ergaben. Bei der Anwendung von käuflichem Nickelasbest erhielt man fast immer eine Braunfärbung von Wismutsulfid in der Schwefelwasserstoffvorlage, denn der Nickelasbest war so hygroskopisch, daß er das Rohr beim Anwärmen stets mit Wasserdämpfen erfüllte, von denen das Wismut mitgerissen wurde. Ein Chlorcalciumrohr beseitigte diesen Mißstand, doch wurde dieses, da sich der Wismutwasserstoff leicht an rauhen Flächen zersetzen konnte, besser vertauscht mit gebogenen Glasrohren, die zur Kondensierung der Wasserdämpfe gekühlt wurden. Unter diesen Vorsichtsmaßregeln blieb die Vorlage immer klar.

Kräftiger als Nickelasbest wirkt frisch reduziertes Nickel, welches man erhält, wenn man eine konzentrierte Nickelsulfatlösung mit konzentrierter Oxalsäurelösung versetzt, mit Alkohol das hellgrüne Oxalat ausfällt, trocknet und erhitzt und das entstandene braune Nickeloxyd hierauf im Wasserstoffstrom zu Metall reduziert. Wurde dieses mit Wismut und Wismutoxyd gemischt und im Wasserstoffstrom erwärmt, so blieb die Vorlage in allen Fällen unverändert.

VI.

Zu den Versuchen mit Palladium wurde ein Palladiumblech als Kathode 2 Stunden lang durch einen Strom von 1 Amp. und 6 Volt mit Wasserstoff geladen, wobei eine Platinschale die Anode und mit Schwefelsäure angesäuertes

Wasser den Elektrolyten bildete. Das geladene Palladiumblech wurde hierauf mit einer Lösung von schwefelsaurem Wismut zusammen in ein geschlossenes Kölbchen eingebracht, von dem ein gebogenes Rohr zur Vorlage führte. Diese blieb bei dem Versuche klar und die Reaktion verlief bei gewöhnlicher Temperatur nur äußerst träge. In einem zweiten Versuche, bei dem der Palladiumwasserstoff als Anode wirken sollte, wurde das Palladiumblech, nach der Ladung mit dem positiven Pol verbunden, in das Kölbchen gehängt, während ein Platinblech die Kathode bildete. Als beide Elektroden in die wismuthaltige Flüßigkeit tauchten, entwickelte sich bei einem Strom von 0,3 A. und 6 V. während einer Stunde lebhaft Wasserstoff und am Platin setzte sich ein dicker Niederschlag ab, der nach dem Trocknen auf Ton durch Erhitzen im Reagensglase als metallisches Wismut frei von Wasserstoff befunden wurde.

VII.

An Stelle des Platins wurde ferner eine Wismutkathode benützt, die zur Trennung von der Anodenflüßigkeit in eine mit wässriger Wismutsulfatlösung gefüllte Tonzelle tauchte. Außerhalb der Tonzelle befand sich verdünnte Schwefelsäure, in die eine Platinanode hineinragte. Der Versuch wurde während einer Stunde bei 0,3 A. und 6 V. ausgeführt. Das Resultat war negativ, denn auf dem Wismut schied sich reines Wismut ab und nach Schließung der Zelle ging durch das Ueberleitungsrohr auch nur reiner Wasserstoff in die Vorlage über. Beliebig starke Kühlung während der Elektrolyse änderte an diesem Resultate nichts.

VIII.

Den meisten Erfolg versprach die Anwendung der aktivierten Metalle. Aktiviertes Aluminium wurde dargestellt indem man Aluminiumfeile mit 10prozentiger Natronlauge anätzte, bis Wasserstoffentwicklung eintrat und dann die Lauge dreimal mit Wasser wegspülte. Darauf wurde die Feile mit Wasser bedeckt, eine 1prozentige Quecksilberchloridlösung zugegeben und nach 3 Minuten der schwarze

Schlamm mit Wasser weggenommen und schließlich mit Alkohol und Aether nachgewaschen. Das aktivierte Metall kam unter guter Kühlung mit einer neutralen Wismutmannitlösung in Berührung, doch das Resultat war wiederum negativ. Die Versuche blieben selbst dann ohne Erfolg, wenn das Aluminium unter Ausschaltung von Wasser nur durch Schütteln mit Quecksilberchlorid und absolutem Alkohol oder Aether aktiviert und ihm darauf ein trockenes Wismut-Wismutoxyd-Gemisch oder alkoholische Wismutlösungen zugesetzt wurden.

C. Fr. Bornschein's Buchdruckerei, Schongau.